



(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)



1-0035167

(51)⁸ C07F 5/06

(13) B

(21) 1-2018-05382

(22) 05/05/2017

(86) PCT/GB2017/051257 05/05/2017

(87) WO2017/191467 09/11/2017

(30) 1607989.9 06/05/2016 GB

(45) 25/04/2023 421

(43) 25/02/2019 371A

(73) SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)

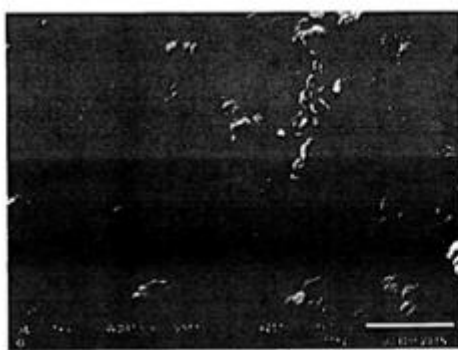
1 Siam Cement Road, Bangsue, Bangkok, 10800, Thailand

(72) O'HARE, Dermot (GB); BUFFET, Jean-Charles (FR); KILPATRICK, Alexander (GB); SOMSOOK, Ekasith (TH); NEALMONGKOLRATTANA, Nitiphat (TH); CHAROENCHAIDET, Sumate (TH); SRIPOTHONGNAK, Saovalak (TH).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẤT MANG PHA RẮN THÍCH HỢP ĐỂ MANG CHẤT XÚC TÁC METALOXEN, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT MANG PHA RẮN NÀY VÀ HỖN HỢP XÚC TÁC

(57) Sáng chế đề cập đến chất mang pha rắn dùng để mang chất xúc tác metaloxen. Hỗn hợp xúc tác metaloxen trên nền chất mang pha rắn này là chất xúc tác hữu hiệu dùng cho phản ứng polyme hóa olefin vì có hoạt tính xúc tác cao hơn đáng kể so với các chất xúc tác sử dụng chất mang thông thường.



(a)



(b)

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất mang xúc tác. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chất mang xúc tác trên cơ sở polymetylaluminoxan rắn, cũng như việc polyme hóa olefin bằng cách sử dụng chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng etylen (và α -olefin nói chung) dễ được polyme hóa ở áp suất thấp hoặc áp suất trung bình với sự có mặt của các chất xúc tác kim loại chuyển tiếp nhất định. Các chất xúc tác này được gọi chung là chất xúc tác Ziegler-Natta.

Một nhóm riêng biệt của các chất xúc tác Ziegler-Natta này, có tác dụng xúc tác quá trình polyme hóa etylen (và α -olefin nói chung), chứa chất hoạt hóa aluminoxan và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp metaloxen. Metaloxen chứa kim loại liên kết giữa hai phối tử η^5 -xyclopentadienyl. Nói chung, các phối tử η^5 -xyclopentadienyl được chọn từ η^5 -xyclopentadienyl, η^5 -indenyl và η^5 -floreanyl.

Theo truyền thống, các phản ứng có chất xúc tác là chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở metaloxen đã sử dụng chất xúc tác này trong pha dung dịch. Tuy nhiên, kỹ thuật này có nhiều nhược điểm, đáng chú ý nhất là sự khó tách một cách có hiệu quả chất xúc tác ra khỏi môi trường phản ứng và sau đó tái sinh nó để sử dụng tiếp.

Vì polyetylen (cũng như các polyolefin khác) có giá trị cao trong ngành công nghiệp, nên cần có chất mang pha rắn cải tiến có khả năng mang chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở metaloxen một cách có hiệu quả.

Sáng chế đã được tạo ra để giải quyết các vấn đề nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến chất mang pha rắn thích hợp để mang chất xúc tác metaloxen, chất mang pha rắn này chứa polymetylaluminoxan rắn được cải biến bằng cách cho nó phản ứng với hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được xác định trong bản mô tả này, trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymetylaluminoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên bao gồm các bước:

cho polymetylaluminoxan rắn vào dung môi thứ nhất;

cho polymethylaluminoxan rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được xác định trong bản mô tả này; và tách sản phẩm thu được ở bước b);

trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminoxan rắn dùng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất chất mang pha rắn thu được, thu được một cách trực tiếp hoặc có thể thu được bằng quy trình được xác định trong bản mô tả này.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất mang pha rắn được xác định trong bản mô tả này làm chất mang pha rắn để mang chất xúc tác metaloxen.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác gồm:

hợp chất có công thức (III) như được xác định trong bản mô tả này; và chất mang pha rắn như được xác định trong bản mô tả này.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này bao gồm các bước:

cho chất mang pha rắn như được xác định trong bản mô tả này vào dung môi thích hợp;

cho chất mang pha rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với hợp chất có công thức (III) như được xác định trong bản mô tả này; và

tách sản phẩm thu được từ bước b).

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác thu được một cách trực tiếp hoặc có thể thu được bằng quy trình được xác định trong bản mô tả này.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này làm chất xúc tác polyme hóa để điều chế polyolefin.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyolefin (ví dụ polyetylen), quy trình này bao gồm bước cho các monome olefin phản ứng với sự có mặt của hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Một hoặc nhiều ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây, các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa, có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1: là ảnh chụp SEM (độ phóng đại 250 lần) của các mẫu PE từ chất xúc tác trên cơ sở MAO rắn (a) không được cải biến, và được cải biến bằng phương pháp A với mức độ của (b) $B(C_6F_5)_3$ là 2 %mol,

Fig.2: là ảnh chụp SEM (độ phóng đại 250 lần) của các mẫu polyetylen từ chất xúc tác trên cơ sở MAO rắn được cải biến bằng 20 %mol $B(C_6F_5)_3$ bằng phương pháp A.

Fig.3: là ảnh chụp SEM (x4000 độ phóng đại) của các mẫu MAO rắn từ (a) mẫu đối chứng, và được cải biến bằng (b) 10 %mol $B(C_6F_5)_3$, và (c) 40 %mol C_6F_5OH theo phương pháp B.

Fig.4: là ảnh chụp SEM của MAO rắn được cải biến bằng chất cải biến, tỷ lệ pentaflorphenol: Al là a) 0,0005:1, b) 0,4:1 và c) 1,2:1.

Fig.5: là ảnh chụp SEM của MAO rắn được cải biến bằng chất cải biến, tỷ lệ 4-flophenol: Al là a) 0,0005:1.

Fig.6: là ảnh chụp SEM của MAO rắn được cải biến bằng chất cải biến, tỷ lệ phenol: Al là a) 0,0005:1.

Fig.7: là ảnh chụp SEM của MAO rắn được cải biến bằng chất cải biến, tỷ lệ axit 4-flophenylboric: Al là a) 0,0005:1.

Fig.8: là ảnh chụp SEM của MAO rắn được cải biến bằng chất cải biến, tỷ lệ p-toluen sulfonamit: Al là a) 0,0005:1.

Fig.9: là ảnh chụp SEM (độ phóng đại 250 lần) của các mẫu PE từ các chất xúc tác trên cơ sở (a)-(d) không được cải biến và (e)-(h) 5% mol $B(C_6F_5)_3$ MAO rắn được cải biến bằng 4 phức chất zirconoxen.

Fig.10: là ảnh chụp SEM (x1000 độ phóng đại) của các mẫu PE từ các chất xúc tác trên cơ sở (a)-(b) không được cải biến và (c)-(d) 5% mol C_6F_5OH MAO rắn được cải biến bằng 2 phức chất zirconoxen khác.

Fig.11: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ 1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng BPh_3 với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.12: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ 1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $B(C_6F_5)_3$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.13: là phổ $^{19}F\{^1H\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $B(C_6F_5)_3$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.14: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ 1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $Al(C_6F_5)_3$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.15: là phổ $^{19}F\{^1H\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $Al(C_6F_5)_3$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.16: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ 1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{4-F\}C_6H_4B(OH)_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.17: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ ^1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.18: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.19: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ ^1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.20: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ ^1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.21: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.22: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ ^1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.23: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.24: là hình vẽ thể hiện vùng được chọn của phổ ^1H NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.25: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR trong d_8 -THF của MAO rắn được cải biến bằng $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.26: là phổ ^{11}B DEPTH SSNMR (quay ở tần số 15 kHz) của 5% mol BPh_3 MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.27: là phổ ^{19}F DEPTH SSNMR (quay ở tần số 15 kHz) của 20 %mol $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.28: là phổ ^{11}B DEPTH SSNMR (10 kHz spinning) của 20 %mol $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.29: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.30: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 10 kHz) của 5% mol $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.31: là phổ ^{11}B DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.32: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 10 kHz) của 5% mol $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.33: là phổ $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.34: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.35: là phổ $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.36: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 15 kHz) của 10 %mol $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.37: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 24 kHz) của 5% mol $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.38: là phổ $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DEPTH SSNMR (quay ở tần số 15 kHz) của 10 %mol $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ MAO rắn được cải biến theo phương pháp B.

Fig.39: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng BPh_3 với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.40: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.41: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.42: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.43: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.44: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.45: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\{3,5\text{-F}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Fig.46: là phổ DRIFT (của sổ NaCl) của MAO rắn được cải biến bằng $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các định nghĩa

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “alkyl” được dùng để chỉ các gốc alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường có 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Thuật ngữ này bao gồm các nhóm như metyl, etyl, propyl (n-propyl hoặc isopropyl), butyl (n-butyl, sec-butyl hoặc tert-butyl), pentyl (bao gồm neopentyl), hexyl và các nhóm tương tự. Cụ thể, alkyl có thể có 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử cacbon.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “alkenyl” được dùng để chỉ các gốc alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường có 2, 3, 4, 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Thuật ngữ này bao gồm các gốc alkenyl chứa 1, 2 hoặc 3 liên kết đôi cacbon-cacbon ($C=C$). Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như etenyl (vinyl), propenyl (allyl), butenyl, pentenyl và hexenyl, cũng như cả các chất đồng phân *cis* và *trans* của chúng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “alkynyl” được dùng để chỉ các gốc alkynyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường có 2, 3, 4, 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Thuật ngữ này bao gồm các gốc alkynyl chứa 1, 2 hoặc 3 liên kết ba cacbon-cacbon ($C\equiv C$). Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như etynyl, propynyl, butynyl, pentynyl và hexynyl.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “alkoxy” được dùng để chỉ gốc -O-alkyl, trong đó alkyl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh và có 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Theo một nhóm các phương án, alkoxy có 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử cacbon. Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như metoxy, etoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexoxy và các nhóm tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong bản mô tả này được dùng để chỉ hệ vòng thơm có 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nguyên tử cacbon trên vòng. Aryl thường là phenyl nhưng có thể là hệ nhân đa vòng, có hai hoặc nhiều vòng, ít nhất một vòng trong số các vòng này là vòng thơm. Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như phenyl, naphthyl và các nhóm tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “carbocyclyl” được dùng để chỉ gốc vòng béo có 3, 4, 5, 6, 7 hoặc 8 nguyên tử cacbon. Nhóm này có thể là hệ vòng có liên kết cầu hoặc hệ nhân đa vòng. Thông thường hơn, các nhóm xycloalkyl là đơn vòng. Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl, norbornyl, bixyclo[2,2,2]octyl và các nhóm tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “heteroxyclyl” được dùng để chỉ gốc nhân dị vòng bão hoà (ví dụ, heteroxycloalkyl) hoặc không bão hoà (ví dụ heteroaryl) có 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nguyên tử trên vòng, ít nhất một trong số chúng được chọn từ nguyên tử nitơ, oxy, phospho, silic và lưu huỳnh. Cụ thể, heteroxyclyl bao gồm vòng hoặc hệ vòng có 3 đến 10 cạnh và cụ thể hơn vòng có 5 hoặc 6 cạnh, mà có thể là bão hoà hoặc không bão hoà.

Ví dụ, gốc dị vòng được chọn từ oxiranyl, aziriny, 1,2-oxathiolanyl, imidazolyl, thienyl, furyl, tetrahydrofuryl, pyranly, thiopyranly, thianthrenyl, isobenzofuranyl, benzofuranyl, chromenyl, 2*H*-pyrolyl, pyrolyl, pyrolinyl, pyrolidinyl, imidazolyl, imidazolidinyl, benzimidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrazolidinyl, thiazolyl, isothiazolyl, dithiazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, pyridyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, piperidyl, piperazinyl, pyridazinyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, đặc biệt là thiomorpholino, indolizinyl, isoindolyl, 3*H*-indolyl, indolyl, benzimidazolyl, cumaryl, indazolyl, triazolyl, tetrazolyl, purinyl, 4*H*-quinolizinyl, isoquinolyl, quinolyl, tetrahydroquinolyl, tetrahydroisoquinolyl, decahydroquinolyl, octahydroisoquinolyl, benzofuranyl, dibenzofuranyl, benzothiophenyl, dibenzothiophenyl, phtalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalyl, quinazolinyl, quinazolinyl, xinolinyl, pteridinyl, carbazolyl, β -carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, furazanyl, phenazinyl, phenothiazinyl, phenoxazinyl, chromenyl, isochromanyl, chromanyl và các gốc tương tự.

Thuật ngữ "heteroaryl" như được sử dụng trong bản mô tả này được dùng để chỉ hệ nhân dị vòng thơm có 5, 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nguyên tử trên vòng, ít nhất một nguyên tử trong số chúng được chọn từ nguyên tử nitơ, oxy và lưu huỳnh. Nhóm này có thể là hệ nhân đa vòng, có hai hoặc nhiều vòng, ít nhất một vòng trong số các vòng này là vòng thơm, nhưng thông thường hơn là đơn vòng. Thuật ngữ này bao gồm cả các nhóm như pyrimidinyl, furanyl, benzo[b]thiophenyl, thiophenyl, pyrolyl, imidazolyl, pyrolidinyl, pyridinyl, benzo[b]furanyl, pyrazinyl, purinyl, indolyl, benzimidazolyl, quinolinyl, phenothiazinyl, triazinyl, phtalazinyl, 2*H*-chromenyl, oxazolyl, isoxazolyl, thiazolyl, isoindolyl, indazolyl, purinyl, isoquinolinyl, quinazolinyl, pteridinyl và các nhóm tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "halogen" hoặc "halo" này được dùng để chỉ F, Cl, Br hoặc I. Cụ thể, halogen có thể là F hoặc Cl, trong đó Cl là thông dụng hơn.

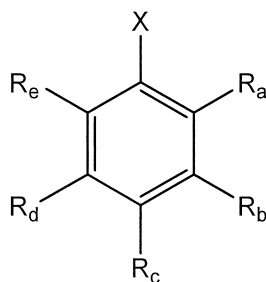
Như được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "được thế" như được sử dụng trong bản mô tả này liên quan đến gốc được dùng để chỉ một hoặc nhiều, đặc biệt là tối đa 5, đặc biệt hơn là 1, 2 hoặc 3 nguyên tử hydro trong gốc nêu trên được thế một cách độc lập với nhau bằng số tương ứng của các phần tử thế được nêu. Thuật ngữ "tùy ý được thế" được dùng để chỉ việc được thế hoặc không được thế.

Tất nhiên, cần phải hiểu rằng các phần tử thế chỉ ở các vị trí mà chúng có thể thế về mặt hóa học, chuyên gia trong lĩnh vực này có thể quyết định (bằng thực nghiệm hoặc bằng lý thuyết) mà không cần nỗ lực không phù hợp cho dù có thể có sự thay thế cụ thể. Ví dụ, các nhóm amino hoặc hydroxy chứa hydro tự do có thể là không ổn định nếu liên kết với nguyên tử cacbon có các liên kết không bão hoà (ví dụ olefin). Ngoài ra, tất nhiên, cũng cần hiểu rằng các phần tử thế được mô tả trong bản

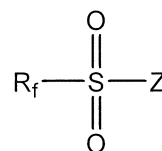
mô tả này có thể bản thân chúng được thể bằng phần tử thể bất kỳ, đối với giới hạn nêu trên, ở vị trí thay thế thích hợp như được chuyên gia trong lĩnh vực này công nhận.

Chất mang pha rắn

Như được nêu trong phần mô tả trên đây, sáng chế đề cập đến chất mang pha rắn thích hợp để mang chất xúc tác metaloxen, chất mang pha rắn này chứa polymethylaluminoxan rắn được cải biến bằng cách cho nó phản ứng với hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được thể hiện dưới đây:



(I)



(II)

trong đó

X là nhóm hydroxyl hoặc nhóm $B(Y)_2$ hoặc nhóm $Al(Y)_2$,

trong đó mỗi Y độc lập được chọn từ hydroxyl, phenyl và naphtalenyl, nhóm bất kỳ trong số các nhóm này có thể tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trihaloalkyl;

R_a và R_b độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, hoặc

R_a và R_b được liên kết, sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm có 6 cạnh mà tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trihaloalkyl;

R_c - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl;

Z là hydroxyl hoặc nhóm $-NR_xR_y$,

trong đó R_x và R_y độc lập được chọn từ hydro và (1-4C)alkyl;

R_f là (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, trihaloalkyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo và trihaloalkyl;

trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polyaluminoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

Chất mang pha rắn theo sáng chế có một số ưu điểm so với các chất mang pha rắn khác. Có lẽ đáng chú ý nhất, khi được dùng để điều chế chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở metaloxen có chất mang dùng để polyme hóa olefin, chất mang pha rắn theo sáng chế làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác.

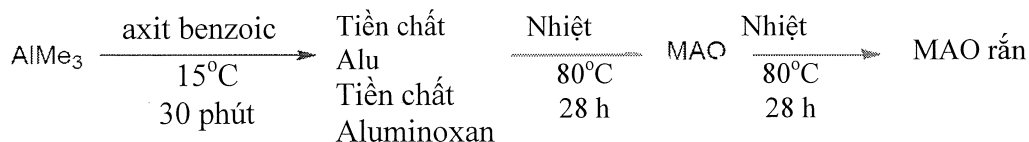
Cần phải hiểu rằng thuật ngữ “polymethylaluminoxan rắn” và “MAO rắn” như được sử dụng trong bản mô tả này đều được dùng để chỉ hợp chất ở dạng pha rắn có công thức chung $-(Me)AlO)_n-$, trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 50. Polymethylaluminoxan rắn thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng.

Có sự khác biệt đáng kể về đặc tính và cấu trúc giữa polymethylaluminoxan rắn và methyl aluminoxan (không rắn) khác. Có lẽ đáng chú ý nhất là, polymethylaluminoxan rắn khác biệt với methyl aluminoxan (MAO) khác ở chỗ nó không hòa tan trong các dung môi hydrocacbon và do đó đóng vai trò làm hệ chất mang không đồng nhất. Polymethylaluminoxan rắn hữu ích trong việc điều chế chất mang pha rắn theo sáng chế không hòa tan trong toluen và hexan.

Trái với methyl aluminoxan (hòa tan trong hydrocacbon) không rắn, theo truyền thống được sử dụng làm các gốc hoạt hóa trong quá trình polyme hóa huyền phù đặc hoặc để cải biến bề mặt của chất mang rắn riêng rẽ (ví dụ SiO_2), polyaluminoxan rắn được nêu trong sáng chế là thích hợp để sử dụng làm chất mang pha rắn, mà không cần có thêm chất hoạt hóa. Do đó, chất mang pha rắn theo sáng chế là không có các gốc bất kỳ khác mà có thể được xem là chất mang rắn (ví dụ các chất vô cơ như SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2). Tương tự, chỉ chất mang rắn vô cơ được sử dụng trong hỗn hợp xúc tác theo sáng chế là chất mang pha rắn theo sáng chế (tức là không cần một chất mang rắn bổ sung nào như SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2). Ngoài ra, nhờ chức năng kép của chất mang pha rắn theo sáng chế (làm chất mang xúc tác và làm gốc hoạt hóa), hỗn hợp xúc tác theo sáng chế không chứa các gốc hoạt hóa xúc tác bổ sung.

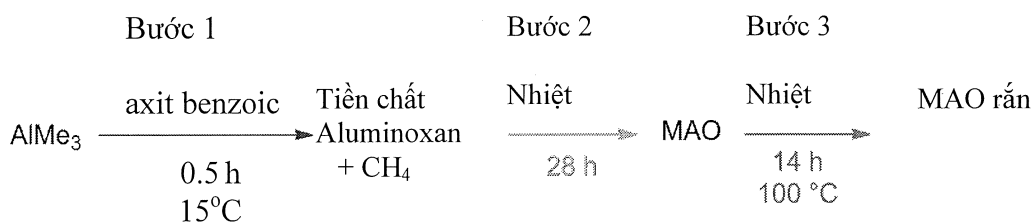
Theo một phương án, polymethylaluminoxan rắn được điều chế bằng cách làm nóng dung dịch chứa polymethylaluminoxan và dung môi hydrocacbon (ví dụ toluen), để kết tủa polymethylaluminoxan rắn. Dung dịch này chứa polymethylaluminoxan và dung môi hydrocacbon có thể được điều chế bằng cách cho trimethyl nhôm phản ứng với axit benzoic trong dung môi hydrocacbon (ví dụ toluen), và sau đó làm nóng hỗn hợp thu được.

Theo một phương án, polymethylaluminoxan rắn được điều chế theo phương pháp sau:



Các tính chất của polymethylaluminoxan rắn có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi một hoặc nhiều biến xử lý được sử dụng trong khi tổng hợp nó. Ví dụ, trong phương pháp nêu trên, các tính chất của polymethylaluminoxan rắn có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ Al:O, bằng cách cố định lượng AlMe_3 và thay đổi lượng axit benzoic. Ví dụ, tỷ lệ Al:O là 1:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1, 1,4:1 và 1,6:1. Thích hợp, nếu tỷ lệ Al:O là 1,2:1 hoặc 1,3:1. Theo cách khác, các tính chất của polymethylaluminoxan rắn có thể được điều chỉnh bằng cách cố định lượng axit benzoic và thay đổi lượng AlMe_3 .

Theo phương án khác, polymethylaluminoxan rắn được điều chế theo phương pháp sau:



Theo phương pháp nêu trên, các bước 1 và 2 có thể được giữ không đổi, còn bước 3 thay đổi. Nhiệt độ của bước 2 có thể nằm trong khoảng 70-100°C (ví dụ 70°C, 80°C, 90°C hoặc 100°C). Khoảng thời gian thực hiện bước 2 có thể nằm trong khoảng từ 12 đến 28 giờ (ví dụ 12, 20 hoặc 28 giờ). Tốt hơn là, khoảng thời gian thực hiện bước 2 có thể nằm trong khoảng từ 5 phút đến 24 giờ. Bước 3 có thể được tiến hành trong dung môi như toluen.

Theo một phương án, hàm lượng nhôm trong polymethylaluminoxan rắn nằm trong khoảng 36–41 % khối lượng.

Polymethylaluminoxan rắn được dùng trong sáng chế khác biệt ở chỗ nó có độ hòa tan cực kỳ thấp trong toluen và n-hexan. Theo một phương án, độ hòa tan trong n-hexan ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminoxan rắn nằm trong khoảng 0–2 %mol. Thích hợp là, độ hòa tan trong n-hexan ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminoxan

rắn nằm trong khoảng từ 0–1 %mol. Thích hợp hơn, nếu độ hòa tan trong n-hexan ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminumoxan rắn nằm trong khoảng từ 0–0,2 %mol. Theo cách khác hoặc ngoài ra, độ hòa tan trong toluen ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminumoxan rắn nằm trong khoảng từ 0–2 %mol. Thích hợp là, độ hòa tan trong toluen ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminumoxan rắn nằm trong khoảng từ 0–1 %mol. Thích hợp hơn, nếu độ hòa tan trong toluen ở nhiệt độ 25°C của polymethylaluminumoxan rắn nằm trong khoảng từ 0–0,5% mol. Độ hòa tan trong các dung môi có thể đo được bằng phương pháp như đã được mô tả trong JP-B(KOKOKU)-H07 42301.

Theo phương án đặc biệt thích hợp, polymethylaluminumoxan rắn là như được mô tả trong US2013/0059990, WO2010/055652 hoặc WO2013/146337, và có thể thu được từ Tosoh Finechem Corporation, Japan.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminumoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,2:1. Thích hợp là, tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminumoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,1:1. Thích hợp hơn, nếu tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminumoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,07:1. Thích hợp nhất, nếu tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminumoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,05:1.

Theo một phương án, Z là hydroxyl.

Theo phương án khác, X là nhóm hydroxyl hoặc nhóm B(Y)₂.

Theo phương án khác, X là nhóm hydroxyl hoặc nhóm Al(Y)₂.

Theo phương án khác, mỗi Y độc lập được chọn từ hydroxyl, phenyl và naphtalenyl, nhóm bất kỳ trong số các nhóm này có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ flo, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trifloalkyl.

Theo phương án khác, mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trifloalkyl.

Thích hợp, nếu mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo, (1-4C)alkyl và triflometyl.

Thích hợp hơn, nếu mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo và triflometyl.

Theo một phương án, mỗi gốc R_a - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, hoặc

R_a và R_b được liên kết, sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo và trihaloalkyl.

Thích hợp, nếu mỗi gốc R_a - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, hoặc

R_a và R_b được liên kết, sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng bốn nhóm, mỗi nhóm độc lập được chọn từ halo (ví dụ flo) và trihaloalkyl (ví dụ triflometyl).

Thích hợp hơn, nếu R_a - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, flo hoặc trifloalkyl.

Thậm chí, thích hợp hơn, nếu R_a - R_e độc lập là hydro, (1-4C)alkyl, flo hoặc trifloalkyl.

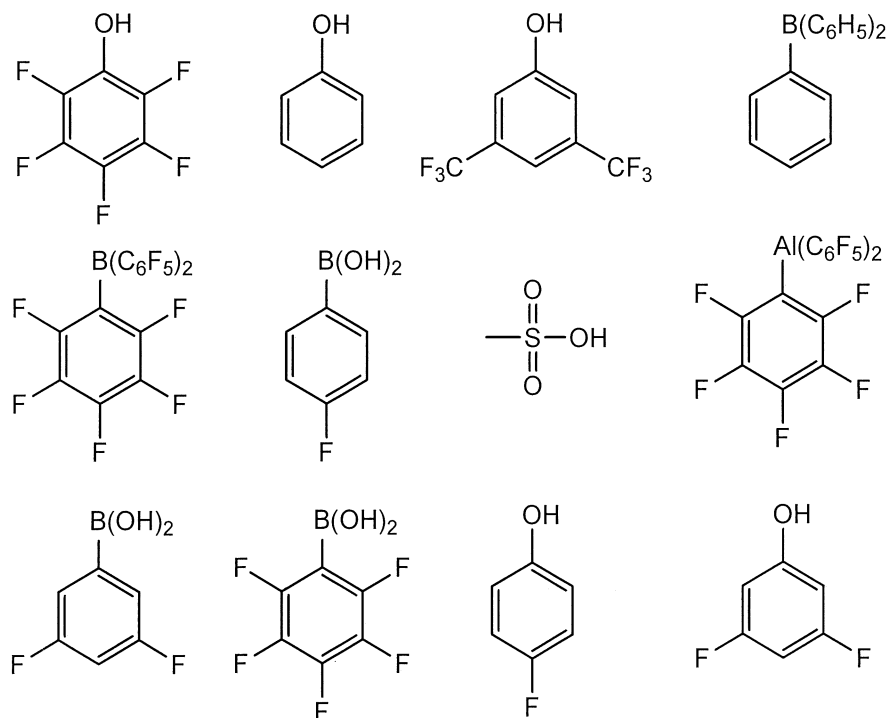
Thích hợp nhất, nếu R_a - R_e độc lập là hydro, metyl, etyl, tert-butyl, flo hoặc triflometyl.

Theo phương án khác, R_f là (1-4C)alkyl, trihaloalkyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ hydroxyl, (1-4C)alkyl, halo và trihaloalkyl.

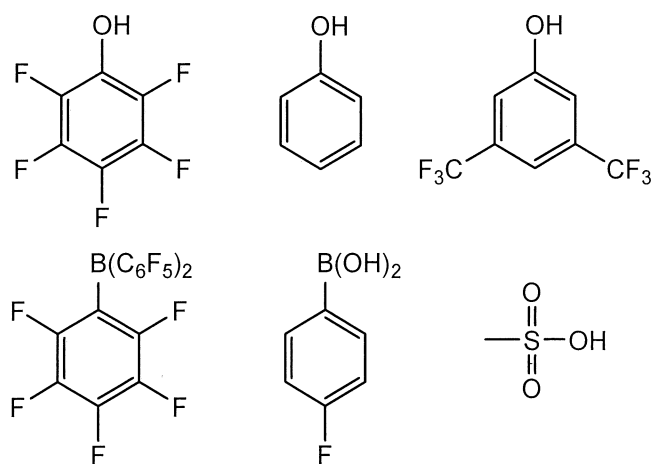
Thích hợp là, R_f là (1-4C)alkyl, trihaloalkyl hoặc *p*-toluenyl.

Thích hợp hơn, nếu trong đó R_f là metyl, etyl, triflometyl hoặc *p*-toluenyl.

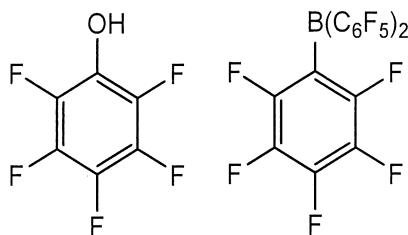
Theo một phương án, hợp chất có công thức (I) hoặc công thức (II) được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức sau:



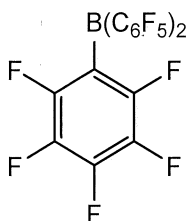
Theo một phương án, hợp chất có công thức (I) hoặc công thức (II) được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức sau:



Thích hợp, nếu hợp chất có công thức (I) hoặc (II) được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức sau:



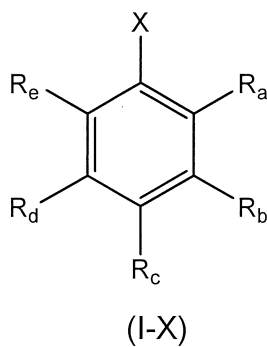
Thích hợp nhất, nếu hợp chất có công thức (I) hoặc (II) là hợp chất sau:



Theo một phương án, chất mang pha rắn có hàm lượng nhôm nằm trong khoảng từ 23 đến 40 % khối lượng. Thích hợp là, chất mang pha rắn có hàm lượng nhôm nằm trong khoảng từ 28 đến 40 % khối lượng. Hàm lượng nhôm chất mang pha rắn có thể được xác định, ví dụ, bằng phương pháp ICP-MS.

Theo một phương án, diện tích bề mặt BET của chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 10,0 đến 20,0 m²mmol_{Al}⁻¹.

Theo khía cạnh khác, sáng chế cũng đề cập đến chất mang pha rắn thích hợp để mang chất xúc tác metaloxen, chất mang pha rắn này chứa polymethylaluminoxan rắn được cải biến bằng cách cho nó phản ứng với hợp chất có công thức (I-X) như được thể hiện dưới đây:



trong đó

X là nhóm hydroxyl hoặc nhóm B(Y)₂,

trong đó mỗi Y là pentafluorophenyl; và

mỗi gốc R_a - R_e là flo.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I-X) và polymethylaluminoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 1:1.

Điều chế chất mang pha rắn

Như được mô tả trong phần mô tả trên đây, sáng chế còn đề cập đến phương pháp điều chế chất mang pha rắn được mô tả trong bản mô tả này bao gồm các bước:

cho polymethylaluminoxan rắn vào dung môi thứ nhất;

cho polymethylaluminoxan rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được xác định trong bản mô tả này; và

tách sản phẩm thu được ở bước b);

trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminoxan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

Chất mang pha rắn theo sáng chế được điều chế một cách trực tiếp bằng cách sử dụng các điều kiện phản ứng êm dịu.

Bước a) có thể bao gồm các bước:

kết tủa polymethylaluminoxan rắn ra khỏi môi trường phản ứng,

tách polymethylaluminoxan rắn đã được kết tủa ra khỏi môi trường phản ứng, và

phân tán polymethylaluminoxan rắn sau khi tách trong dung môi thứ nhất.

Theo một phương án, một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) được sử dụng ở bước b) được cho vào dung môi thứ hai.

Các dung môi thứ nhất và thứ hai có thể giống nhau hoặc khác nhau. Hợp chất béo hoặc thơm thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng, bao gồm toluen, benzen và hexan. Theo một phương án, cả dung môi thứ nhất và thứ hai đều là toluen.

Bước b) có thể được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 18-150°C. Thích hợp là, bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 18-50°C. Thích hợp hơn, nếu bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 20-30°C. Thích hợp là, bước b) bao gồm việc trộn polymethylaluminoxan rắn thu được ở bước a) với một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được xác định trong bản mô tả này.

Theo một phương án, bước b) còn bao gồm việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminovan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II). Việc xử lý bằng siêu âm có thể được thực hiện trong khoảng thời gian 0,1–24 giờ hoặc 0,1–5 giờ. Thích hợp là, việc xử lý bằng siêu âm được thực hiện trong khoảng thời gian 0,5–1,5 giờ. Khi việc xử lý bằng siêu âm được sử dụng, thích hợp nếu bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 10–65°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 18–50°C. Thích hợp hơn, nếu khi việc xử lý bằng siêu âm được sử dụng, thích hợp là bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 18–35°C.

Theo một phương án, bước b) còn bao gồm việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminovan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II), trong đó nhiệt độ của hỗn hợp khi việc xử lý bằng siêu âm bắt đầu ở nhiệt độ 15–25°C, và trong đó nhiệt độ của hỗn hợp này tăng đến 40–80°C (ví dụ 40–65°C) trong quá trình siêu âm.

Theo một phương án, khi bước b) bao gồm việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminovan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II), nhiệt độ của hỗn hợp này có thể không tăng quá 85°C trong quá trình thực hiện bước b). Thích hợp là, khi bước b) bao gồm việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminovan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II), nhiệt độ của hỗn hợp này có thể không tăng quá 65°C trong quá trình thực hiện bước b).

Kỹ thuật siêu âm thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng. Thích hợp là, khi việc xử lý bằng siêu âm được sử dụng ở bước b), thì nó được tiến hành trong bể nước siêu âm. Thích hợp là, tần số siêu âm được sử dụng ở bước b) là >15 kHz.

Tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminovan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) tránh được việc cần phải tiến hành bước b) ở nhiệt độ cao, mà nhiệt độ này được cho là dẫn đến sự thoái biến chất mang pha rắn.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminovan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,2:1. Thích hợp là, tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminovan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,1:1. Thích hợp hơn, nếu tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminovan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,07:1. Thích hợp nhất, nếu tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminovan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,05:1.

Theo khía cạnh khác, sáng chế còn đề cập đến phương pháp điều chế chất mang pha rắn được mô tả trong bản mô tả này bao gồm các bước:

cho polymethylaluminoxan rắn vào dung môi thứ nhất;

cho polymethylaluminoxan rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I-X); và

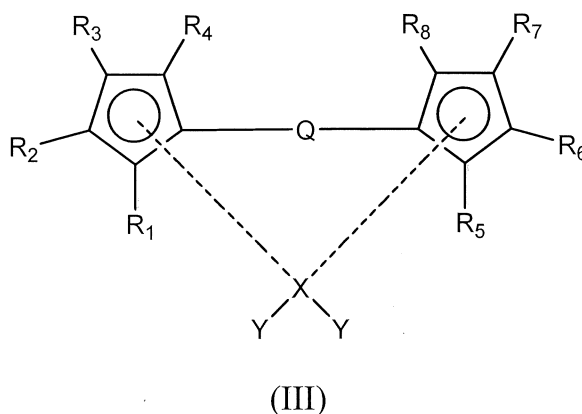
tách sản phẩm thu được ở bước b).

Hỗn hợp xúc tác

Như được mô tả trong phần mô tả trên đây, sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp xúc tác gồm:

hợp chất có công thức (III) như được thể hiện dưới đây; và

chất mang pha rắn như được xác định trong bản mô tả này



trong đó

mỗi gốc R_1 và R_2 độc lập là hydro hoặc (1-2C)alkyl;

mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

mỗi gốc R_5 và R_6 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

mỗi gốc R_7 và R_8 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

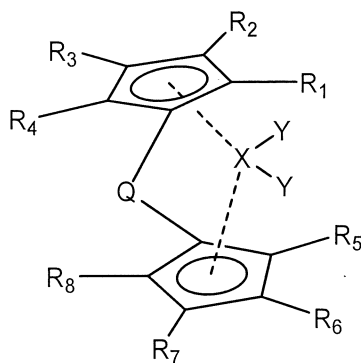
Q là không có mặt (trong trường hợp đó, mỗi vòng xycopentadienyl được liên kết với hydro ở vị trí này), hoặc là nhóm liên kết cầu được chọn từ -CH₂- hoặc -CH₂CH₂-, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và aryl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu -Si(R₉)(R₁₀)-,

trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl hoặc aryl;

X là zircon hoặc hafni; và

mỗi nhóm Y độc lập được chọn từ halo, hydrua, (1-6C)alkyl, (1-6C)alkoxy, aryl hoặc aryloxy, mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl và halo.

Cần phải hiểu rằng công thức cấu trúc (III) được nêu trên đây chỉ nhằm mục đích để thể hiện các nhóm thế được rõ hơn. Ví dụ minh họa về sự bố trí không gian của các nhóm được thể hiện trong cấu trúc dưới đây:



Cũng cần phải hiểu rằng, tùy thuộc vào độ giống của các phần tử thể R_1 - R_8 , các hợp chất theo sáng chế có thể có mặt dưới dạng các chất đồng phân *meso* hoặc *rac*, và sáng chế bao gồm cả các dạng đồng phân như vậy. Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ hiểu được rằng hỗn hợp chứa các chất đồng phân của hợp chất theo sáng chế có thể được sử dụng để xúc tác, hoặc các chất đồng phân có thể được tách ra và được sử dụng riêng biệt (sử dụng các kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này, như, ví dụ, kết tinh phân đoạn).

Nếu cấu trúc của hợp chất có công thức (III) là sao cho các chất đồng phân *rac* và *meso* có mặt, thì hợp chất này có thể có mặt chỉ ở dạng *rac*, hoặc chỉ ở dạng *meso*.

Hỗn hợp xúc tác theo sáng chế có tính năng xúc tác ưu việt khi so với các hợp chất/các chế phẩm metaloxen hiện có được sử dụng để polyme hóa α -olefin. Cụ thể, so với chất mang MAO dạng rắn tương tự, chế phẩm theo sáng chế, chứa chất mang MAO rắn cải biến, có hoạt tính xúc tác tăng đáng kể trong việc homopolyme hóa và copolyme hóa α -olefin.

Hợp chất có công thức (III) có thể được cố định trên chất mang pha rắn bằng một hoặc nhiều tương tác ion hoặc cộng hóa trị.

Trong chế phẩm theo sáng chế, chất mang pha rắn theo sáng chế chỉ sử dụng chất mang rắn vô cơ (tức là, không cần chất mang rắn bổ sung như SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2 nào). Ngoài ra, nhờ có chức năng kép của chất mang pha rắn theo sáng chế (làm chất mang xúc tác và các gốc hoạt hóa), nên hỗn hợp xúc tác theo sáng chế không chứa các gốc hoạt hóa xúc tác bổ sung.

Theo một phương án, mỗi gốc R_1 và R_2 là hydro.

Theo phương án khác, mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy.

Thích hợp, nếu mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo

thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl.

Theo phương án khác, mỗi gốc R_5 và R_6 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_5 và R_6 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy.

Thích hợp, nếu mỗi gốc R_5 và R_6 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_5 và R_6 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl.

Theo phương án khác, mỗi gốc R_7 và R_8 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_7 và R_8 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy.

Thích hợp, nếu mỗi gốc R_7 và R_8 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_7 và R_8 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl.

Theo phương án khác, Q không có mặt, hoặc là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-CH_2-$ hoặc $-CH_2CH_2-$, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-Si(R_9)(R_{10})-$,

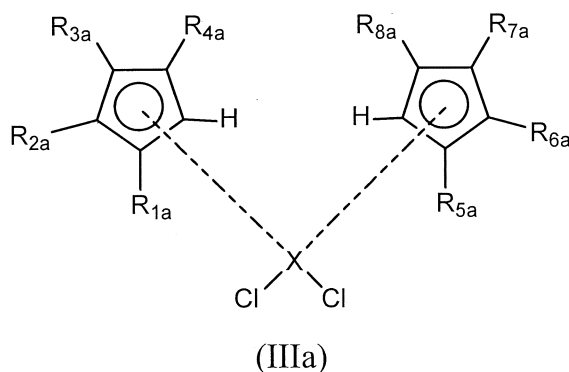
trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-4C)alkyl hoặc aryl.

Theo phương án khác, X là zircon.

Theo phương án khác, mỗi nhóm Y độc lập được chọn từ halo.

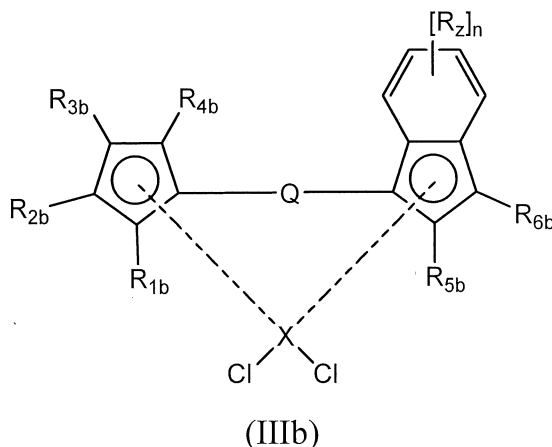
Thích hợp, nếu mỗi nhóm Y là Cl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong các công thức (IIIa) hoặc (IIIb) như được thể hiện dưới đây:



trong đó

X, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, R_{4a}, R_{5a}, R_{6a}, R_{7a} và R_{8a} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ và R₈



trong đó

Q, X, R_{1b}, R_{2b}, R_{3b}, R_{4b}, R_{5b} và R_{6b} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với Q, X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ và R₆;

mỗi gốc R_z độc lập là halo, (1-4C)alkyl hoặc phenyl; và

n là 0, 1, 2, 3 hoặc 4.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIa), trong đó X là Zr.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIa), trong đó mỗi gốc R_{1a}, R_{2a}, R_{5a} và R_{6a} là hydro.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIa), trong đó

mỗi gốc R_{1a}, R_{2a}, R_{5a} và R_{6a} là hydro; và

i) R_{3a} và R_{7a} độc lập là (1-4C)alkyl và R_{4a} và R_{8a} là hydro, hoặc

ii) R_{3a} và R_{4a} được liên kết sao cho khi cùng với nguyên tử cacbon mà chúng gắn vào cùng tạo thành nhóm aryl có 6 cạnh mà tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều phân tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl và phenyl, và

R_{7a} và R_{8a} được liên kết sao cho khi cùng với nguyên tử cacbon mà chúng gắn vào cùng tạo thành nhóm aryl có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl và phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIb), trong đó X là Zr.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIb), trong đó mỗi gốc R_{1b} và R_{2b} là hydro.

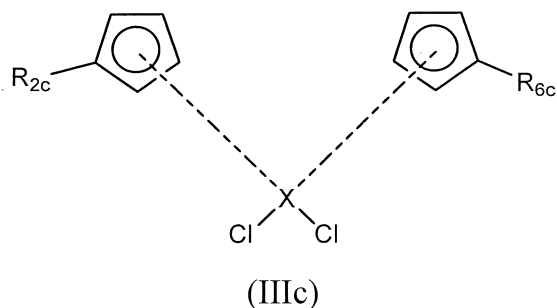
Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIb), trong đó mỗi gốc R_{3b} và R_{4b} là hydro, hoặc R_{3b} và R_{4b} được liên kết sao cho khi cùng với nguyên tử cacbon mà chúng gắn vào cùng tạo thành nhóm aryl có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl và phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIb), trong đó mỗi gốc R_{5b} và R_{6b} là hydro, hoặc R_{3b} và R_{4b} được liên kết sao cho khi cùng với nguyên tử cacbon mà chúng gắn vào cùng tạo thành nhóm aryl có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl và phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIb), trong đó Q là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-CH_2-$ hoặc $-CH_2CH_2-$, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-Si(R_9)(R_{10})-$,

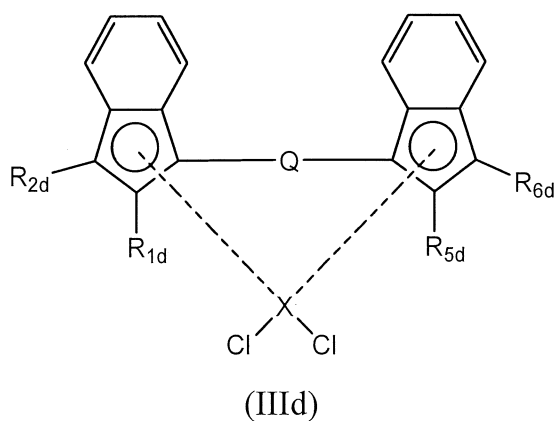
trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-4C)alkyl hoặc phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc được thể hiện trong các công thức (IIIc), (IIId), (IIIe) hoặc (IIIf) như được thể hiện dưới đây:



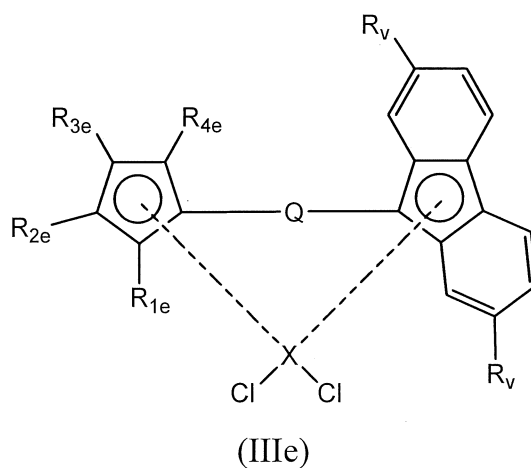
trong đó

X, R_{2c} và R_{6c} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với X, R_2 và R_6



trong đó

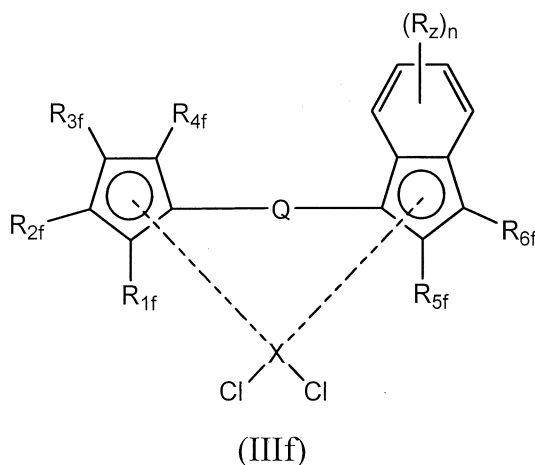
X, Q, R_{1d}, R_{2d}, R_{5d} và R_{6d} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với X, Q, R₁, R₂, R₅ và R₆



trong đó

X, Q, R_{1e}, R_{2e}, R_{3e} và R_{4e} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với X, Q, R₁, R₂, R₃ và R₄; và

mỗi gốc R_v độc lập là (1-4C)alkyl hoặc phenyl



trong đó

R_z , n , X , Q , R_{1f} , R_{2f} , R_{3f} , R_{4f} , R_{5f} và R_{6f} có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trong phần mô tả trên đây lần lượt đối với R_z , n , X , Q , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 và R_6 .

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (IIIc), trong đó mỗi gốc R_{2c} và R_{6c} độc lập là metyl hoặc n-butyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III d), trong đó Q là không có mặt (trong trường hợp đó mỗi vòng xycopentadienyl được liên kết với hydro ở vị trí này) hoặc là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-CH_2-$ hoặc $-CH_2CH_2-$, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-Si(R_9)(R_{10})-$,

trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-2C)alkyl hoặc phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III d), trong đó mỗi gốc R_{1d} , R_{2d} , R_{5d} và R_{6d} độc lập là hydro hoặc (1-3C)alkyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III e), trong đó mỗi gốc R_{1e} , R_{2e} , R_{3e} và R_{4e} độc lập là hydro hoặc (1-3C)alkyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III e), trong đó Q là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-CH_2-$ hoặc $-CH_2CH_2-$, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-Si(R_9)(R_{10})-$,

trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-2C)alkyl hoặc phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III e), trong đó mỗi gốc R_v độc lập là metyl hoặc tert-butyl

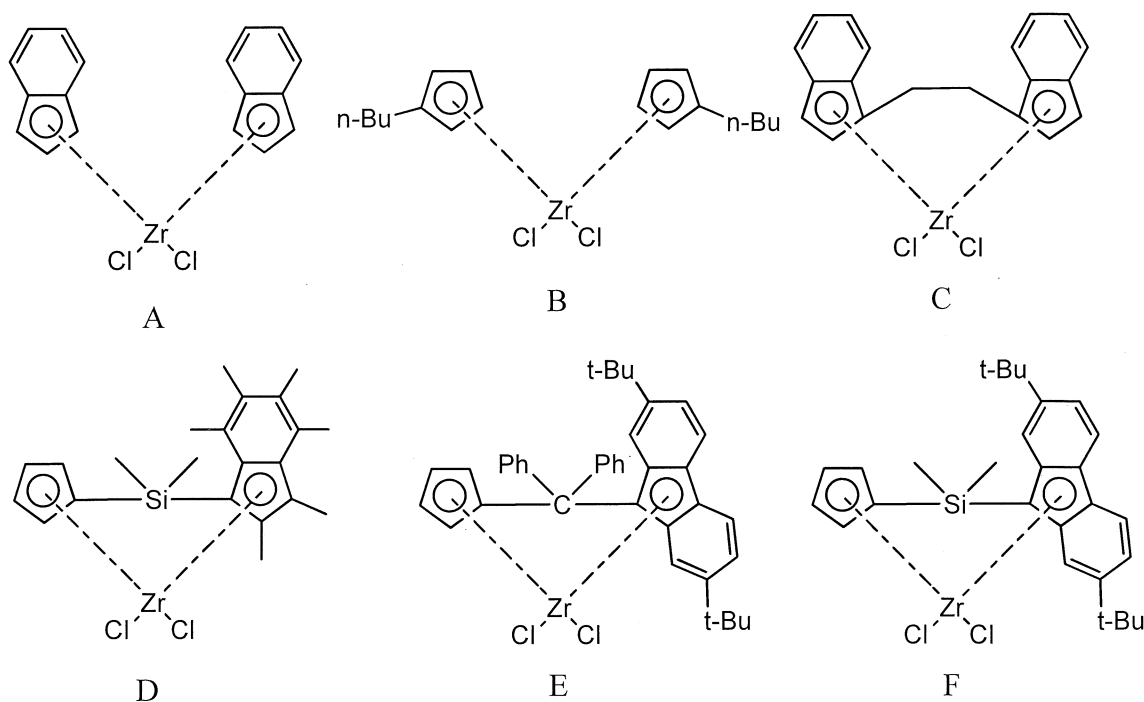
Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III_f), trong đó mỗi gốc R_{1f} , R_{2f} , R_{3f} , R_{4f} , R_{5f} và R_{6f} độc lập là hydro hoặc (1-3C)alkyl, và

mỗi gốc R_z độc lập là (1-3C)alkyl.

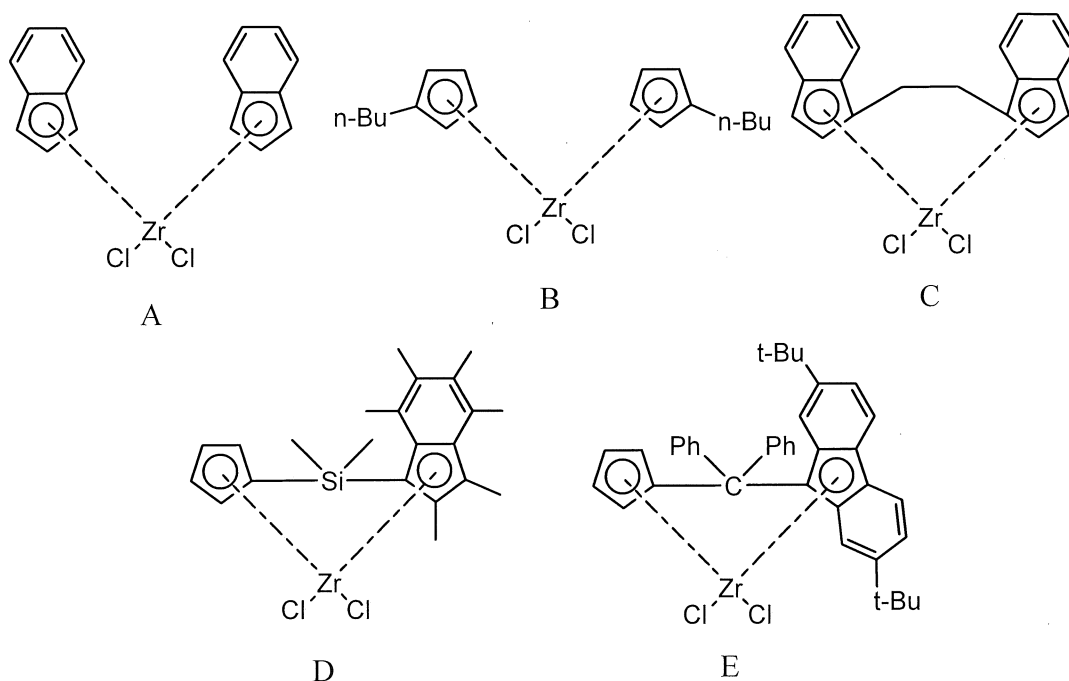
Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc như được thể hiện trong công thức (III_f), trong đó Q là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, hoặc có thể tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-\text{Si}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})-$,

trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-2C)alkyl hoặc phenyl.

Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc bất kỳ trong số các cấu trúc từ A đến F được thể hiện dưới đây:



Theo phương án khác, hợp chất có công thức (III) có cấu trúc bất kỳ trong số các cấu trúc từ A đến E được thể hiện dưới đây:



Trong hỗn hợp xúc tác theo sáng chế, hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất có công thức (III) có thể được tạo ra với chất mang pha rắn bất kỳ được xác định trong bản mô tả này.

Theo phương án đặc biệt thích hợp, khi Q (trong công thức (III)) là etylen, R_d được chọn từ hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và halo.

Điều chế hỗn hợp xúc tác

Như được mô tả trong phần mô tả trên đây, sáng chế còn đề cập đến phương pháp điều chế hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này, phương pháp bao gồm các bước:

cho chất mang pha rắn như được xác định trong bản mô tả này vào dung môi thích hợp

cho chất mang pha rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với hợp chất có công thức (III) như được xác định trong bản mô tả này; và

tách sản phẩm thu được từ bước b).

Chất mang pha rắn theo sáng chế được điều chế một cách trực tiếp bằng cách sử dụng các điều kiện phản ứng êm dịu.

Chuyên gia trung bình trong lĩnh vực này sẽ biết được các dung môi thích hợp để sử dụng ở bước a), và bao gồm toluen, o-xylen, mesitylen, pentan, hexan, heptan, xyclohexan và metylxyclohexan. Thích hợp là, dung môi được sử dụng ở bước a) là toluen.

Bước b) có thể bao gồm việc trộn các chất phản ứng trong khoảng thời gian từ 0,05–6 giờ. Bước b) có thể được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1 đến 3 giờ.

Ứng dụng

Như được bàn luận trên đây, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất mang pha rắn được xác định trong bản mô tả này làm chất mang pha rắn để mang chất xúc tác metaloxen.

Chất mang pha rắn theo sáng chế có một số ưu điểm so với chất mang pha rắn khác. Có lẽ đáng chú ý nhất là, khi được dùng để điều chế chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở metaloxen có nền màng dùng để polyme hóa olefin, chất mang pha rắn theo sáng chế có tác dụng làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác.

Theo một phương án, chất mang pha rắn được sử dụng dưới dạng chất mang pha rắn để mang chất xúc tác metaloxen trong phản ứng polyme hóa olefin (ví dụ eten).

Như được bàn luận trên đây, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này làm chất xúc tác polyme hóa để điều chế polyolefin.

Như được bàn luận trên đây, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất polyolefin (ví dụ polyetylen), quy trình này bao gồm bước cho monome olefin phản ứng với sự có mặt của hỗn hợp xúc tác như được xác định trong bản mô tả này.

Hỗn hợp xúc tác theo sáng chế có tính năng xúc tác ưu việt khi so với các hợp chất/các chế phẩm metaloxen hiện nay được sử dụng trong việc polyme hóa α -olefin. Cụ thể, khi so với loại chất mang MAO dạng rắn tương tự, chế phẩm theo sáng chế, chứa chất mang MAO dạng rắn cải biến, có hoạt tính xúc tác tăng đáng kể trong việc homopolyme hóa và copolyme hóa α -olefin.

Phần mô tả dưới đây mô tả các phương án được ưu tiên của phương pháp theo sáng chế.

Do chỉ chất mang rắn vô cơ được sử dụng trong hỗn hợp xúc tác theo sáng chế là chất mang pha rắn theo sáng chế (tức là, không cần một chất mang rắn bổ sung như SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2 nào), nên chế phẩm này có thể được sử dụng mà không cần có chất mang vô cơ. Ngoài ra, nhờ chức năng kép của chất mang pha rắn theo sáng chế (làm chất mang xúc tác và các gốc hoạt hóa), hỗn hợp xúc tác theo sáng chế có thể được sử dụng mà không cần có các gốc hoạt hóa xúc tác bổ sung.

Theo một phương án, polyolefin là polyetylen. Trong các phương án như vậy, monome olefin là các phân tử eten.

Theo phương án khác, polyolefin là copolyme được tạo ra từ các monome eten chứa một hoặc nhiều (4-8C) α -olefin với lượng chiếm 1-10 % tổng khối lượng của các

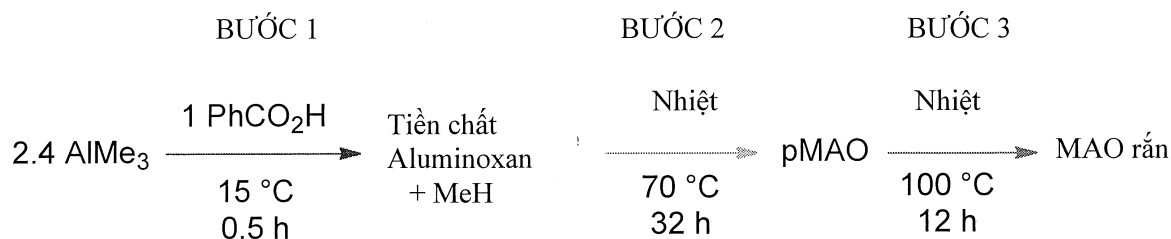
monome. Thích hợp, nếu (4-8C) α -olefin là 1-buten, 1-hexen, 1-octen, hoặc hỗn hợp của chúng.

Chuyên gia trong lĩnh vực polyme hoá olefin sẽ có thể chọn được các điều kiện phản ứng thích hợp (ví dụ nhiệt độ, áp suất, thời gian phản ứng v.v.) đối với phản ứng polyme hoá như vậy. Chuyên gia trong lĩnh vực này cũng sẽ có thể điều chỉnh các thông số của quy trình để tạo ra polyolefin có các tính chất cụ thể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 - Điều chế MAO rắn

MAO rắn hữu dụng trong việc điều chế chất mang pha rắn theo sáng chế có thể được điều chế thông qua phương pháp làm thích ứng với phương pháp tối ưu hóa của Kaji và các đồng tác giả trong patent Mỹ số 8,404,880 B2, phương án 1 (Sơ đồ 1). Để ngắn gọn, mỗi MAO rắn đã được tổng hợp được gọi là MAO rắn (Bước 1, tỷ lệ Al:O/Bước 2, nhiệt độ tính theo °C, thời gian tính theo giờ/Bước 3, nhiệt độ tính theo °C, thời gian tính theo giờ). Do đó, các điều kiện tổng hợp được thể hiện trong Sơ đồ 1 sẽ tạo ra MAO rắn (1,2/70,32/100,12).



Sơ đồ 1 - Tổng hợp MAO rắn (1,2/70,32/100,12)

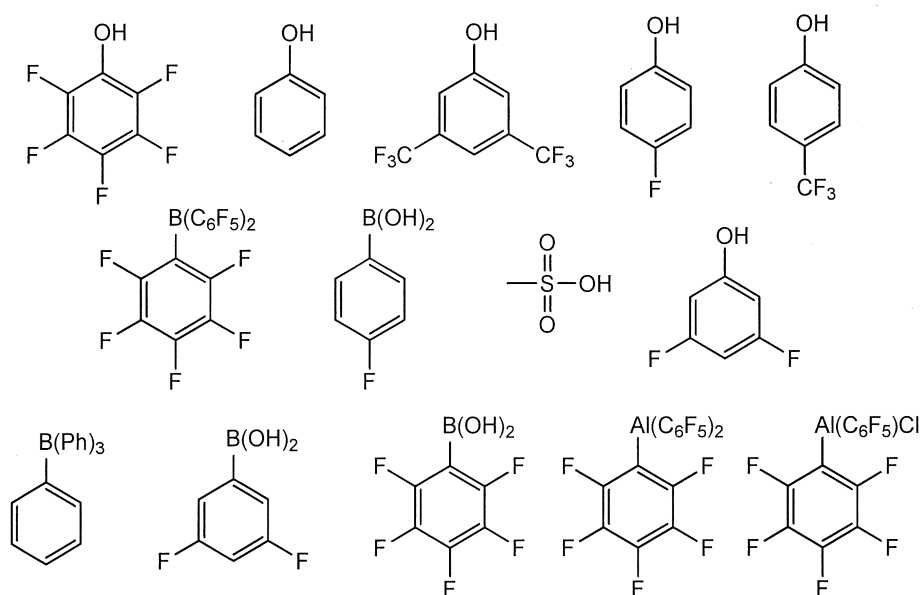
Ống Rotaflo chứa dung dịch trimetyl nhôm (2,139 g, 2,967mmol) trong toluen (8 mL) được làm lạnh đến 15°C cùng với việc khuấy nhanh, và axit benzoic (1,509 g, 1,239mmol) được bổ sung trong điều kiện sục N₂ trong thời gian 30 phút. Sự sủi bọt (có lẽ là khí metan, MeH) được quan sát và hỗn hợp phản ứng xuất hiện dưới dạng huyền phù màu trắng, huyền phù này được làm ấm đến nhiệt độ trong phòng. Sau 30 phút, hỗn hợp này xuất hiện dưới dạng dung dịch không màu và được làm nóng trong bể dầu ở nhiệt độ 70 °C trong thời gian 32 giờ (tốc độ khuấy là 500 vòng/phút được sử dụng). Hỗn hợp thu được là dung dịch không màu không chứa chất keo, sau đó chất này được làm nóng ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 12h. Hỗn hợp phản ứng này được làm lạnh đến nhiệt độ trong phòng và hexan (40 mL) được bổ sung, dẫn đến kết tủa là chất rắn màu trắng mà được tách ra bằng cách lọc, được rửa bằng hexan (2 x 40 mL) và được làm khô *trong chân không* trong thời gian 3 giờ. Tổng hiệu suất = 1,399 g (71% trên cơ sở 40 % khối lượng Al).

Ví dụ 2 - Điều chế chất mang pha rắn**Phương pháp A**

Thử nghiệm: Bình cầu Schlenk được nạp MAO rắn (Ví dụ 1) và chất cải biến được bổ sung toluen, và thể phân tán thu được được làm nóng ở nhiệt độ 80°C trong 2 h cùng với việc tạp xoáy đều. Hỗn hợp này được làm lạnh đến nhiệt độ trong phòng và các chất rắn không hòa tan được để lắng. Dịch nổi trên bề mặt được loại ra bằng cách lắng gạn và huyền phù đặc còn lại được rửa ba lần bằng hỗn hợp hexan:toluen theo tỷ lệ 2:1 và được làm khô *trong chân không* qua đêm, để tạo ra MAO rắn được cải biến dưới dạng chất rắn chảy tự do.

Phương pháp B

Thử nghiệm thông thường: Bình cầu Schlenk nạp thể phân tán MAO rắn (Ví dụ 1) trong toluen được bổ sung dung dịch chứa chất cải biến trong toluen và bình cầu này được siêu âm trong bể nước ở nhiệt độ môi trường trong thời gian 1 h. Hỗn hợp thu được được để lắng, dịch nổi trên bề mặt được loại ra bằng cách lắng gạn và huyền phù đặc còn lại được rửa ba lần bằng hỗn hợp hexan:toluen theo tỷ lệ 2:1 và được làm khô *trong chân không* qua đêm, để thu được MAO rắn được cải biến dưới dạng chất rắn chảy tự do.



Các chất cải biến

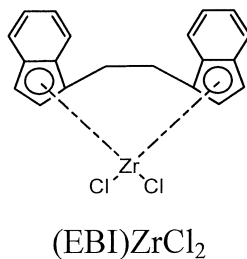
Ví dụ 3 - Xác định đặc điểm của chất mang pha rắn và nghiên cứu polyme hóa

Để đánh giá tính năng xúc tác của chất mang pha rắn, một loạt hợp chất metaloxen được mang trên nhiều chất mang pha rắn. Trong thử nghiệm thông thường, chất xúc tác metaloxen (ví dụ *rac*-etylenbis(1-indenyl) zircon điclorua, (EBI)ZrCl₂) và chất mang (MAO rắn được cải biến) được nạp vào bình cầu Schlenk và toluen (40 mL) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được làm nóng ở nhiệt độ 80°C trong bể dầu và được tạo xoáy đều để đảm bảo làm bất động hoàn toàn phức chất metaloxen (việc khuấy được tránh để ngăn ngừa sự kết tụ). Sau 2 giờ, hỗn hợp phản ứng được lấy ra khỏi bể dầu và được để lắng, trước khi lắng gạn dịch nổi trên bề mặt không màu và làm khô hoàn toàn *trong chân không*.

Khi điều chế xong, đánh giá khả năng của chất xúc tác metaloxen có chất mang trong việc xúc tác quá trình polyme hóa etylen thành polyetylen. Trong thử nghiệm polyme hóa thông thường, chất xúc tác được cố định (10 mg), chất khử triisobutyl nhôm (150 mg), và hexan (40 mL) được thêm vào ống Rotaflo cao áp này. Khí etylen liên tục được cấp vào ống ở áp suất dư 2 ba trong khi polyme hóa ở nhiệt độ 70°C. Sau 30 phút, phản ứng được dừng lại bằng cách lấy ống này ra khỏi bể dầu, và loại khí *trong chân không*. Polyme được tách ra trên thủy tinh frit, được rửa bằng pentan (50 mL) và được làm khô trong chân không ở nhiệt độ trong phòng trong 1 giờ. Mỗi thử nghiệm polyme hóa được tiến hành ít nhất hai lần để đảm bảo khả năng tái lập của kết quả tương ứng, và năng suất trung bình được tính theo đơn vị kg_{PEG_{CAT}}⁻¹ h⁻¹.

Đối với các nghiên cứu polyme hóa trên quy mô lớn, quá trình polyme hoá etylen được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu nồi hấp làm bằng thép không gỉ dung tích 2L khi các đường dẫn khí nitơ và etylen nối trực tiếp vào thiết bị phản ứng này. Trước tiên, để làm sạch hệ thống, thiết bị phản ứng được hút chân không và được sục khí nitơ tro vào trong thời gian 1 giờ và n-hexan đã được làm khô được điền đầy. Sau đó, trietylnhôm (TEA) được nạp bằng pipet vào thiết bị phản ứng, sau đó là chất xúc tác đã được hoàn thành, chất xúc tác này được điều chế trong hộp thò tay được vào trong bình chất xúc tác lấy mẫu tiêu chuẩn trong môi trường khí nitơ. Sau đó, nitơ có áp suất 3 ba được thay bằng etylen 3 lần và được giữ trong thiết bị phản ứng này ở áp suất 3 ba trước khi bắt đầu khuấy. Khi thiết bị phản ứng này được làm nóng đến khi nhiệt độ thấp hơn điểm thiết lập 5°C, thì chất xúc tác được phun vào thiết bị phản ứng nhờ áp suất etylen được phun với n-hexan đã được làm khô. Khí etylen được đưa vào thông qua bộ điều khiển lưu lượng khối lượng để làm cho thiết bị phản ứng đạt đến điểm thiết lập có áp suất tổng ở 8 ba và nhiệt độ cũng được kiểm soát ở 80°C. Việc polyme hóa được tiếp tục trong 1 giờ, trong khi tốc độ nạp liệu được ghi lại. Cuối cùng, phản ứng được cho dừng lại bằng cách giảm áp và giảm nhiệt độ. Hỗn hợp này được rót vào khay và được làm khô ở nhiệt độ trong phòng để loại bỏ dung môi ra khỏi polyme.

Các phức chất (EBI)ZrCl₂ có nền mang



Bảng 1 dưới đây thể hiện dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng phương pháp A với B(C₆F₅)₃.

Bảng 1. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng phương pháp A với B(C₆F₅)₃, Al(C₆F₅)₃ và Al(C₆F₅)₂Cl. Các điều kiện polyme hóa : 2 ba, 50 mL hexan, TIBA.

Chất cải biến	Tỷ lệ mol M:Al	% hiệu suất chất mang	BET của chất mang /m ² mmol _{Al} ⁻¹	% khối lượng Al trong chất mang	Hoạt tính chất xúc tác /kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹
Chất đối chứng	0	88	17,8	40,0	13686
B(C ₆ F ₅) ₃	0,02	87	15,0	32,6	13972
Al(C ₆ F ₅) ₃	0,02	83	X	30,9	12670
Al(C ₆ F ₅) ₂ Cl	0,02	80	X	32,5	11461

Mặc dù các chất cải biến trên cơ sở Al làm tăng hoạt tính chất mang ở mức mà thấp hơn một chút so với chất đối chứng, nhưng đã cho rằng điều này là do việc sử dụng nhiệt độ tương đối cao trong Phương pháp A. Dự định rằng các chất cải biến như vậy sẽ mang lại các kết quả cải thiện khi chất mang được điều chế theo Phương pháp B, mà sử dụng các điều kiện nhẹ nhàng hơn. Các nghiên cứu sơ bộ đã ủng hộ cho giả thuyết này.

Fig.1 cho thấy các ảnh chụp SEM của các mẫu polyme trên băng cacbon, điều này chứng tỏ rằng cỡ hạt và hình thái học PE là không bị tác động đáng kể bởi chất mang được cải biến bằng B(C₆F₅)₃ (Fig.1b) đối với mẫu đối chứng (Fig.1a).

Bảng 2 dưới đây cho thấy việc xác định đặc điểm và dữ liệu polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng phương pháp A với lượng tăng của $B(C_6F_5)_3$ (so với dữ liệu của Bảng 1).

Bảng 2. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng phương pháp A với $B(C_6F_5)_3$ khi tăng tỷ lệ độ. Các điều kiện polyme hóa : 2 ba, 50 mL hexan, TIBA

Tỷ lệ mol M:Al	% hiệu suất chất mang	BET của chất mang $/m^2mmol_{Al}^{-1}$	% khối lượng Al trong chất mang	Hoạt tính chất xúc tác $/kg_{PE}mol_{Zr}^{-1}h^{-1}$
0	88	17,8	40,0	13686
0,01	88	14,6	35,3	10787
0,02	87	15,0	34,9	11533
0,04	58	10,6	23,0	11739
0,10	59	12,8	23,5	14028
0,20	48	9,6	19,0	14402

Mặc dù tỷ lệ độ chất cải biến là 0,01, 0,02 và 0,04 dẫn đến việc làm cho hoạt tính chất xúc tác thấp hơn một chút so với chất đối chứng, nhưng đã cho rằng điều này là do nhiệt độ tương đối cao được sử dụng trong Phương pháp A. Dự định rằng các chất cải biến như vậy sẽ mang lại các kết quả cải thiện khi chất mang được điều chế theo Phương pháp B, mà sử dụng các điều kiện nhẹ nhàng hơn. Các nghiên cứu sơ bộ đã ủng hộ cho giả thuyết này. Cũng chú ý rằng các kết quả được minh họa trong Bảng 1 chứng tỏ rằng tỷ lệ độ $B(C_6F_5)_3$ bằng 0,02 có thể không làm cải thiện các hoạt tính khi chất mang được điều chế bằng phương pháp A.

Ảnh chụp SEM (Fig.2) đã khẳng định rằng cỡ hạt và hình thái học PE được giữ nguyên với chất xúc tác được cải biến bằng 20 %mol $B(C_6F_5)_3$.

Bảng 3 dưới đây thể hiện dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến theo phương pháp B với hai chất cải biến khác nhau $B(C_6F_5)_3$ và C_6F_5OH .

Bảng 3. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến theo phương pháp B với $(EBI)ZrCl_2$. Các điều kiện polyme hóa : 8 ba, 1000 mL hexan, TEA.

Chất cải biến	Tỷ lệ mol M:Al	% hiệu suất chất mang	% khối lượng Al trong chất mang	Hoạt tính chất xúc tác $/kg_{PE}mol_{Zr}^{-1}h^{-1}$
------------------	----------------------	--------------------------------	---	---

Chất đối chứng	0	93,2	35,1	143608
$B(C_6F_5)_3$	0,10	72,9	24,8	211559
C_6F_5OH	0,40	98,8	18	262977

Các ảnh chụp SEM của các mẫu MAO rắn được gắn trên băng đồng (Fig.3) đã cho thấy rằng cỡ hạt và hình thái học không bị tác động đáng kể bởi các chất mang được cải biến $B(C_6F_5)_3$ và C_6F_5OH so với chất đối chứng.

Bảng 4 dưới đây thể hiện dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến với tỷ lệ độ 10 %mol theo phương pháp B với hai chất cải biến khác nhau $B(C_6F_5)_3$ và C_6F_5OH .

Bảng 4. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến ở mức độ 10 %mol theo phương pháp B với $(EBI)ZrCl_2$. Các điều kiện polyme hóa : 2 ba, 50 mL hexan, TIBA.

Chất cải biến	Tỷ lệ mol M:Al	Màu sắc của chất mang	% hiệu suất chất mang	% khối lượng Al trong chất mang	BET của chất mang /m ² mmol _A ⁻¹	Hoạt tính chất xúc tác /kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹
Chất đối chứng	0	Không màu	88	39,7	15,0	12515
$B(C_6F_5)_3$	0,10	Không màu	62	24,9	18,6	16009
$\{4-F\}C_6H_4OH$	0,10	Màu da cam	92	36,7	12,0	11366
$\{4-CF_3\}C_6H_4OH$	0,10	Màu xanh lá cây	87	34,8	14,9	6891
$\{3,5-F_2\}C_6H_3OH$	0,10	Màu xám	93	37,0	14,7	9178
$\{3,5-CF_3\}_2C_6H_3OH$	0,10	Màu đỏ sẫm	95	37,9	11,9	3945
C_6F_5OH	0,10	Không màu	92	36,5	14,4	13340

Bảng 5 cho thấy rằng dữ liệu polyyme hóa polyetylen đối với MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol với các lượng khác nhau theo phương pháp B.

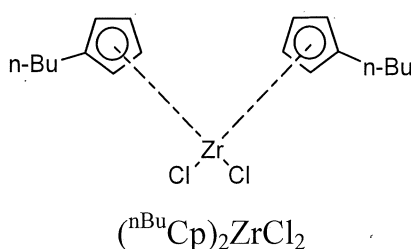
Bảng 5: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến /(*EBI*)ZrCl₂ (% khối lượng Al, % khối lượng Zr, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyyme (tỷ trọng khối, *M_w*, *MWD*).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} · h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	36	36	0,4	18,8	0,38	180,109	4,30
0,01	27	27	0,3	32,8	0,44	186,827	4,78
0,05	24	24	0,3	34,2	0,44	182,812	4,42
0,1	21	21	0,4	32,0	0,37	192,566	4,47
0,4	17	17	0,3	57,9	0,38	147,578	3,88
0,8	15	15	0,5	16,8	0,37	158,497	4,11
1,2	10	10	0,3	19,7	0,33	193,992	4,59

Các điều kiện polyyme hóa : 25 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80°C, 8 ba, 1 L hexan

Hàm lượng nhôm (% khối lượng) của MAO rắn được cải biến giảm từ 27, 24, 21 đến 17 khi chất cải biến được sử dụng nhiều hơn. Nó cho biết sự có mặt của hợp chất phenol trong sản phẩm cải biến tương ứng với lượng phenol bổ sung. Với tỷ lệ 0,4, nó đã thể hiện hoạt tính chất xúc tác cao hơn gấp 3 lần [hoạt tính: 18,8 so với 57,9 $\times 10^4$ Kg_{PE}/mol_{Zr}·h] so với MAO rắn không được cải biến/(*EBI*)ZrCl₂. Tỷ trọng khối của thu được polyyme nằm trong khoảng 0,33 – 0,44 ml/g, khoảng này là có thể chấp nhận được đối với quá trình polyyme hoá.

Phức chất (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ có nền mang



Bảng 6 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol với các lượng khác nhau theo phương pháp B.

Bảng 6: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(^{n\text{Bu}}\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	36	40	0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
0,0005	40	34	0,6	38,2	0,35	138,051	2,54
0,001	35	35	0,6	34,9			
0,01	27	33	0,4	53,7	0,39	139,519	2,51
0,05	24	33	0,4	40,9			
0,1	21	37	0,5	30,7			
0,4	17	30	0,3	36,9			
0,8	15	14	0,2	53,1			
1,2	10	12	0,3	37,6			
1,6	9	12	0,2	45,9			

Các điều kiện polyme hóa : 25 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan

Việc tăng lượng chất cải biến (chất cải biến: tỷ lệ Al nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 1,6) dẫn đến việc làm giảm hàm lượng Al (% khối lượng) của MAO rắn được cải biến và hàm lượng Al & Zr (% khối lượng) trong MAO rắn được cải biến/ $(^{n\text{Bu}}\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$. Ở tỷ lệ 0,01, đã cho thấy hoạt tính cao nhất bằng $53,7 \times 10^4$ Kg_{PE}/mol_{Zr}·h mà là cao hơn so với MAO rắn không được cải biến/ $(^{n\text{Bu}}\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ bằng $31,2 \times 10^4$ Kg_{PE}/mol_{Zr}·h. Tỷ trọng khối của polyme thu được nằm trong khoảng 0,35 – 0,39 ml/g mà có thể chấp nhận được đối với quá trình polyme hoá huyền phù đặc. Sự cải biến MAO rắn không làm ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất của polyme như trọng lượng phân tử và sự phân bố trọng lượng phân tử như được thể hiện trong Bảng 6. Hình thái học của MAO rắn được cải biến vẫn kiểm soát tốt. Chúng có hình dạng giống bóng ngô với cỡ hạt 4-7 micron (Fig.4).

Bảng 7 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng 4-flophenol theo phương pháp B.

Bảng 7: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng 4-flophenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(^{nBu}Cp)_2ZrCl_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	39	40	0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
0,0005	40	-	-	-			
0,05	40	37	0,49	29,83			

Các điều kiện polyme hóa : 12,5 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Bảng 8 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng phenol theo phương pháp B.

Bảng 8: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng phenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(^{nBu}Cp)_2ZrCl_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	39	40	0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
0,0005	35	36	0,56	37,75			

Các điều kiện polyme hóa : 12,5 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Lượng bổ sung chất cải biến cao hơn (chất cải biến cao hơn:Al) tạo ra hàm lượng Al và Zr thấp hơn trong MAO rắn được cải biến và MAO rắn được cải biến/ $(^{nBu}Cp)_2ZrCl_2$. Hình thái học của MAO rắn được cải biến được thể hiện rõ qua SEM, (Fig.5 và 6).

Bảng 9 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng axit metansulfonic theo phương pháp B

Bảng 9: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng axit metansulfonic (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(^{nBu}Cp)_2ZrCl_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (%) khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
Đối chứng 0,0045	39	Al 40	Zr 0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
	36	36	0,48	33,8	0,35		

Các điều kiện polyme hóa : 12,5 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Tỷ lệ chất cải biến:Al bằng 0,0045 cho thấy hoạt tính cao hơn là $33,8 \times 10^4$ Kg_{PE}/mol_{Zr}·h với hàm lượng Zr thấp hơn là 0,48 % khối lượng. Tỷ trọng khối là 0,35 ml/g có thể chấp nhận được đối với quá trình polyme hoá huyền phù đặc.

Bảng 10 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng axit 4-flophenylboric theo phương pháp B

Bảng 10: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng axit 4-flophenylboric (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(^{nBu}Cp)_2ZrCl_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (%) khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
Đối chứng 0,0005	39	Al 40	Zr 0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
	33	36	0,48	33,1	0,30		

Chất xúc tác hoàn thiện 0,0125 g, TEA (200mmol/L) = 2,5 mL, T = 80°C, P = 8 Ba, dung môi hexan 1 L

Tỷ lệ chất cải biến:Al bằng 0,0005 đã cho thấy hoạt tính tăng là $33,1 \times 10^4$ Kg_{PE}/mol_{Zr}·h. Fig.7 thể hiện hình thái học của MAO rắn được cải biến.

Bảng 11 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng 3,5-Bis(triflometan)phenol theo phương pháp B

Bảng 11: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng 3,5-Bis(triflometan)phenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/(ⁿBuCp)₂ZrCl₂ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w, MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M _w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	39	40	0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
0,0006	34	38	0,51	34,6			

Các điều kiện polyme hóa : 12,5 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Bảng 12 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng p-toluen sulfonamit theo phương pháp B.

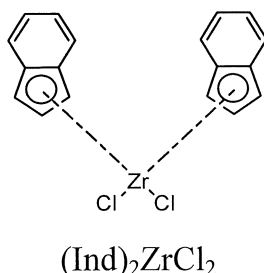
Bảng 12: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng p-toluen sulfonamit (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/(ⁿBuCp)₂ZrCl₂ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w, MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M _w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	39	40	0,8	31,2	0,34	142,466	2,54
0,0005	32	36	0,58	28,40			

Các điều kiện polyme hóa : 12,5 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Fig.8 thể hiện hình thái học của p-toluen sulfonamit-MAO rắn được cải biến với tỷ lệ mol là 0,0005.

Phức chất $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ có nền mang



Bảng 13 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol theo phương pháp B.

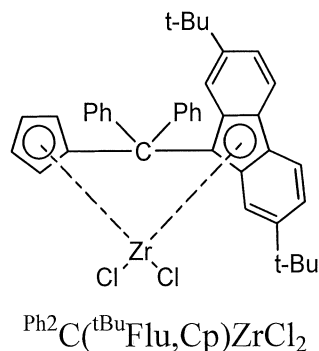
Bảng 13: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng pentaflorphenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (KgPE/mol _{Zr} ·h)	Tỷ trọng khối (ml/g)	M_w	MWD
		Al	Zr				
Đối chứng	36	41	0,78	18,47	0,34	142,466	2,54
0,0005	40				0,32		
0,4	17	19	0,44	28,4			

Các điều kiện polyme hóa : 25 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan.

Việc cải biến MAO rắn bằng pentaflorphenol với tỷ lệ chất cải biến:Al là 0,4 được sử dụng dưới dạng chất hoạt hóa rắn đối với $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ có thể tăng cường hoạt tính chất xúc tác là 28,4 KgPE/gCat·h.

Phức chất $\text{Ph}_2\text{C}(\text{tBuFlu,Cp})\text{ZrCl}_2$ có nền mang



Bảng 14 thể hiện dữ liệu polyetylen polyme hóa đối với MAO rắn được cải biến bằng pentafluorophenol với các lượng khác nhau theo phương pháp B.

Bảng 14: Dữ liệu tóm tắt của MAO rắn được cải biến bằng pentafluorophenol (% khối lượng Al) và MAO rắn được cải biến/ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{tBuFlu,Cp})\text{ZrCl}_2$ (% khối lượng Al, Zr % khối lượng, hoạt tính, công suất) và các tính chất của polyme (tỷ trọng khối, M_w , MWD).

Tỷ lệ M:Al (mol)	MAO rắn được cải biến Al (% khối lượng) - ICP	Chất xúc tác hoàn thiện ICP (% khối lượng)		Hoạt tính $\times 10^4$ (Kg _{PE} /mol _{Zr} ·h)
		Al	Zr	
Đối chứng	36	38	0,58	5,3
0,0005	40	36	0,6	6,2
0,001	35	38	0,67	5,5
0,01	27	37	0,67	5,4
0,05	24	30	0,34	11,6
0,1	21	29	0,29	15,9
0,4	17	16	0,36	9,2
0,8	15	12	0,40	7,7
1,2	10	11	0,13	3,2
1,6	9	11	0,08	1,0

Các điều kiện polyme hóa : 25 mg chất xúc tác, 2,5 mL TEA, 80 °C, 8 ba. 1 L hexan

Các nghiên cứu bổ sung

Bảng 15 thể hiện dữ liệu xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ theo phương pháp B với các tỷ lệ độn khác nhau, và hoạt tính polyme hóa với 2 chất tiền xúc tác zirconoxen khác.

Bảng 15. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng $B(C_6F_5)_3$ theo phương pháp B với các tỷ lệ độ khác nhau, và các hoạt tính polyme hóa với 2 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Tỷ lệ M : Al (mol)	Hiệu suất của chất mang (%)	ICP-MS của chất mang (% khối lượng Al)	BET của chất mang ($m^2 mmol_{Al}^{-1}$)	Hoạt tính ($kg_{PE} mol_{Zr}^{-1} h^{-1}$)	
				(EBI)ZrCl ₂	(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂
0,00	94	38,5	16,6	12692	11900
0,01	89	38,1	14,2	15662	10827
0,05	78	36,4	15,2	16718	9690
0,10	62	32,5	16,8	16106	9346
0,20	44	25,3	11,6	17834	9088

Bảng 15 cho thấy hoạt tính polyme hóa sử dụng (EBI)ZrCl₂ và (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ khi $B(C_6F_5)_3$ được sử dụng làm chất cải biến ở các tỷ lệ mol khác nhau. Điều này đã cho thấy có sự tăng với chất đầu nhưng có sự giảm với chất sau.

Bảng 16 cho thấy dữ liệu của việc xác định đặc điểm và polyme hóa đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng C_6F_5OH theo phương pháp B với các tỷ lệ độ khác nhau, và hoạt tính polyme hóa với 2 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Bảng 16. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng C_6F_5OH theo phương pháp B với các tỷ lệ độ khác nhau, và hoạt tính polyme hóa với 2 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Tỷ lệ M : Al (mol)	Hiệu suất của chất mang (%)	ICP-MS của chất mang (% khối lượng Al)	BET của chất mang ($m^2 mmol_{Al}^{-1}$)	Hoạt tính ($kg_{PE} mol_{Zr}^{-1} h^{-1}$)	
				(EBI)ZrCl ₂	(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂
0,00	94	38,5	16,6	12692	11900
0,01	93	37,5	15,6	12500	8119
0,05	83	36,8	14,8	13330	9099
0,10	91	34,4	14,4	13023	7655
0,20	93	25,4	11,9	14392	5153

Bảng 16 cho thấy hoạt tính polyme hóa bằng cách sử dụng (EBI)ZrCl₂ và (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ khi C₆F₅OH được sử dụng làm chất cải biến với các tỷ lệ mol khác nhau. Điều này đã cho thấy có sự tăng với chất đầu nhưng có sự giảm với chất sau.

Các bảng từ 17 đến 19 cho thấy trọng lượng phân tử của polyetylen bằng cách sử dụng các chất cải biến khác nhau trên MAO rắn và các phức chất khác nhau.

Bảng 17. Các hoạt tính polyme hóa và dữ liệu GPC đối với MAO rắn không được cải biến (Đối chứng) với 5 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Chất tiền xúc tác	Hoạt tính (kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹)	M _w (kg/mol)	PDI
(EBI)ZrCl ₂	12692	99,0	3,5
(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂	11900	254,8	2,7
Me ₂ SB(^t Bu ² Flu, I*)ZrCl ₂	5849	585,6	2,8
Me ₂ SB(Cp, I*)ZrCl ₂	9468	178,2	2,7

Bảng 18. Dữ liệu về hoạt tính polyme hóa và GPC đối với MAO rắn được cải biến bằng B(C₆F₅)₃ với mức độ 5% mol theo phương pháp B với 5 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Chất tiền xúc tác	Hoạt tính (kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹)	M _w (kg/mol)	PDI
(EBI)ZrCl ₂	17512	101,6	4,0
(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂	9690	289,9	2,6
Me ₂ SB(^t Bu ² Flu, I*)ZrCl ₂	6319	633,6	3,0
Me ₂ SB(Cp, I*)ZrCl ₂	7020	252,1	2,5

Bảng 19. Dữ liệu về hoạt tính polyme hóa và GPC đối với C₆F₅OH MAO rắn được cải biến với mức độ 5% mol theo phương pháp B với 5 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Chất tiền xúc tác	Hoạt tính (kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹)	M _w (kg/mol)	PDI
(EBI)ZrCl ₂	13330	132,9	3,7
(ⁿ BuCp) ₂ ZrCl ₂	9090	290,6	2,7

$\text{Me}_2\text{SB}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	8016	662,2	3,3
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	7671	185,5	3,2

Các kết quả được thể hiện trong các bảng 17-19 đã cho thấy rằng sự cải biến của chất mang không ảnh hưởng trực tiếp đến trọng lượng phân tử của polyetylen thu được.

Bảng 20 cho thấy dữ liệu của việc xác định đặc điểm đối với các mẫu MAO rắn được cải biến bằng các chất cải biến khác nhau với mức độ 5% mol theo phương pháp B, và dữ liệu polyme hóa với 3 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Bảng 20. Dữ liệu của việc xác định đặc điểm đối với các mẫu MAO rắn được cải biến với mức độ 5% mol theo phương pháp B, và hoạt tính polyme hóa với 3 chất tiền xúc tác zirconoxen khác nhau.

Chất cải biến	Hiệu suất (%)	ICP-MS Al (%) khối lượng	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Hoạt tính ($\text{kgPE mol}_{\text{Zr}}^{-1} \text{h}^{-1}$)		
				(EBI)Zr Cl ₂	($^n\text{BuCp}$) ₂ Zr Cl ₂	$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$
Chất đối chứng	94	38,5	16,6	12692	11900	9468
BPh ₃	59	36,5	15,2	10898	6204	5753
B(C ₆ F ₅) ₃	89	36,4	14,3	15662	10827	7020
Al(C ₆ F ₅) ₃	76	33,3	12,9	5449	8047	9530
{4-F}C ₆ H ₄ B(OH) ₂	87	38,4	15,0	4052	5414	5718
{3,5-F ₂ }C ₆ H ₃ B(OH) ₂	86	30,3	13,5	8036	4694	3930
C ₆ F ₅ B(OH) ₂	86	33,7	15,2	3243	3617	7956
{4-F}C ₆ H ₄ OH	90	38,0	15,2	6203	7988	4674
{3,5-F ₂ }C ₆ H ₃ OH	91	35,5	15,0	4158	9629	8066
C ₆ F ₅ OH	90	36,8	14,8	13330	9090	7671

Bảng 21 cho thấy dữ liệu quang phổ đối với polymethylaluminoxan rắn được cải biến và các phức chất khác nhau.

Bảng 21. Dữ liệu quang phổ đối với các mẫu MAO rắn được cải biến với mức độ 5% mol theo phương pháp B.

Chất cải biến	NMR trong THF- <i>d</i> ₈	SSNMR	DRIFT
---------------	---	-------	-------

	$^1\text{H } \delta_{\text{H}}$ (ppm) Me^{B}	$^{19}\text{F } \{^1\text{H}\}$ δ_{F} (ppm)	$^1\text{H } \delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$^{19}\text{F } \delta_{\text{iso}}$ (ppm)	^{11}B δ_{iso} (ppm)	FWHH (Hz)	$\nu(\text{cm}^{-1})$
Chất đối chứng	-0,60	n/a	-	-	-	-	#
BPh_3	-0,81	n/a	-	-	32	5604	#
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-0,64	-123,2, -158,3, -164,2	-	-166 (s), -157 (w)	84	674	2315, 1641
$\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-0,63	-123,2, -158,3, -164,1	-1,18	-165, -124	-	-	-
$\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$	-0,71	δ	-0,82	-111	18 (w)	8231	#
$\{3,5\text{-F}_2\}\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$	-0,70	-112,2 -114,2,	-1,23 , 6,55 (w)	-123	16 (w)	9346	#
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$	-0,64	δ	-1,31 , 6,29 (w)	-166, -135	7,3 (m)	3183	1647
$\{4\text{-F}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	-0,68	-130,0	-	-121	n/a	n/a	#
$\{3,5\text{-F}_2\}\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	-0,80	-113,5	-1,45 , 5,68 (w)	-110	n/a	n/a	2468, 2115
$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	-0,83	-164,8, -169,0, -177,4	-	-166, -157	n/a	n/a	2473, 1654

δ Phổ không được phân giải hoàn toàn do độ hòa tan kém.

Phổ cho thấy không có sự thay đổi so với mẫu đối chứng ($\nu = 3550, 2951, 2632, 2391, 1593, 1531, 1441, 1252, 1211 \text{ cm}^{-1}$).

Các hình vẽ Fig.9 và Fig.10 cho thấy các ảnh có kích thước hiển vi của các polyetylen khác nhau bằng cách sử dụng các chất cải biến khác nhau và các phức chất zirconoxen chứng minh rằng hình dạng của polyetylen vẫn không thay đổi.

Các hình vẽ từ Fig.11 đến Fig.25 đã cho thấy phổ NMR ở trạng thái dung dịch của các polymethylaluminoxan rắn được cải biến khác nhau thể hiện sự hợp nhất của chất cải biến trong sản phẩm.

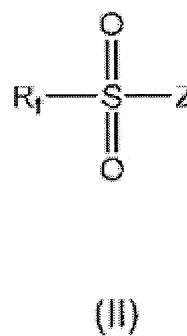
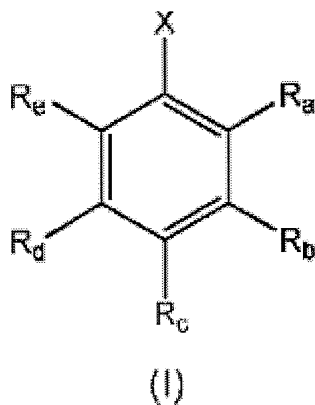
Các hình vẽ từ Fig.26 đến Fig.38 đã cho thấy phổ NMR ở trạng thái rắn của các polymethylaluminoxan rắn được cải biến khác nhau thể hiện sự hợp nhất của chất cải biến trong sản phẩm.

Các hình vẽ từ Fig.39 đến Fig.46 đã cho thấy phổ DRIFT của các polymethylaluminoxan rắn được cải biến khác nhau thể hiện sự hợp nhất của chất cải biến trong sản phẩm.

Mặc dù các phương án cụ thể của sáng chế đã được mô tả trong bản mô tả này nhằm mục đích tham khảo và minh họa, nhưng các cải biến khác nhau sẽ dễ dàng thực hiện được bởi chuyên gia trong lĩnh vực này mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất mang pha rắn thích hợp để mang chất xúc tác metaloxen, trong đó chất mang pha rắn này chứa polymethylaluminoxan rắn được cải biến bằng cách cho nó phản ứng với hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được thể hiện dưới đây:



trong đó

X là nhóm hydroxyl hoặc nhóm $B(Y)_2$ hoặc nhóm $Al(Y)_2$, trong đó mỗi Y độc lập được chọn từ hydroxyl, phenyl và naphtalenyl, nhóm bất kỳ trong số các nhóm này có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phân tử được chọn từ halo, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trihaloalkyl;

R_a và R_b độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, hoặc

R_a và R_b được liên kết, sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phân tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trihaloalkyl;

R_c - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl;

Z là hydroxyl hoặc nhóm $-NR_xR_y$,

trong đó R_x và R_y độc lập được chọn từ hydro và (1-4C)alkyl;

R_f là (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, trihaloalkyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo và trihaloalkyl; trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminosiloxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

2. Chất mang pha rắn theo điểm 1, trong đó Z là hydroxyl.

3. Chất mang pha rắn theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khi X là hydroxyl

i) mỗi gốc R_a - R_e độc lập là halo; hoặc

ii) R_a và R_b được liên kết, sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm có 6 cạnh mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ halo, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trihaloalkyl, và

R_c - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl; hoặc

iii) mỗi gốc R_a , R_b và R_c độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, và

mỗi gốc R_d và R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl hoặc trihaloalkyl; hoặc

iv) mỗi gốc R_a , R_b , R_d và R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, halo hoặc trihaloalkyl, và

R_c là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl hoặc halo.

4. Chất mang pha rắn theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó bất kỳ một hoặc nhiều trong số các điều kiện từ (A) đến (C) sau được áp dụng:

(A) mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và trifloalkyl;

(B) mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo, (1-4C)alkyl và triflometyl;

(C) mỗi Y độc lập được chọn từ nhóm hydroxyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ flo và triflometyl.

5. Chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bất kỳ một hoặc nhiều trong số các điều kiện từ (A) đến (F) sau được áp dụng:

(A) R_a - R_e độc lập là hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, 2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl, flo hoặc trifloalkyl;

(B) R_a - R_e độc lập là hydro, (1-4C)alkyl, flo hoặc trifloalkyl;

(C) R_a - R_e độc lập là hydro, metyl, etyl, tert-butyl, flo hoặc triflometyl;

(D) R_f là (1-4C)alkyl, trihaloalkyl hoặc nhóm phenyl mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ hydroxyl, (1-4C)alkyl, halo và trihaloalkyl;

(E) R_f là (1-4C)alkyl, trihaloalkyl hoặc *p*-toluenyl;

(F) R_f là metyl, etyl, triflometyl hoặc *p*-toluenyl.

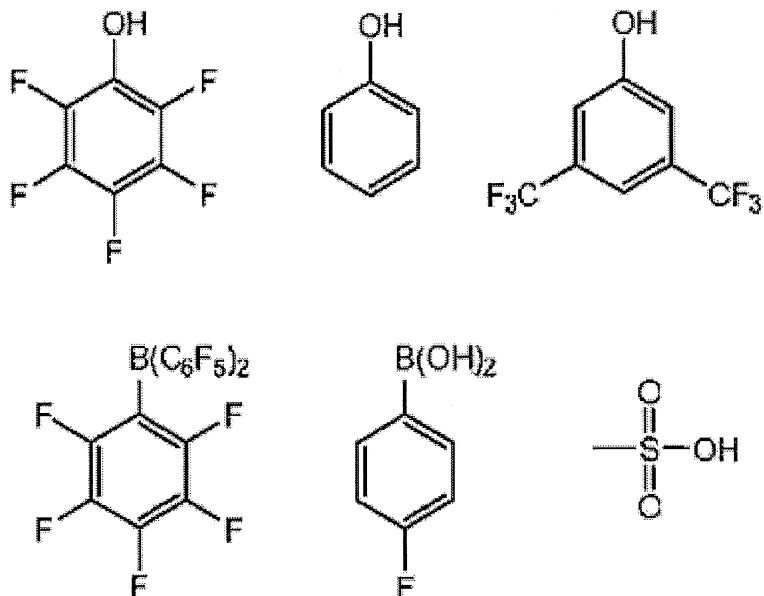
6. Chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bất kỳ một hoặc nhiều trong số các điều kiện từ (A) đến (F) sau được áp dụng:

(A) tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,1:1;

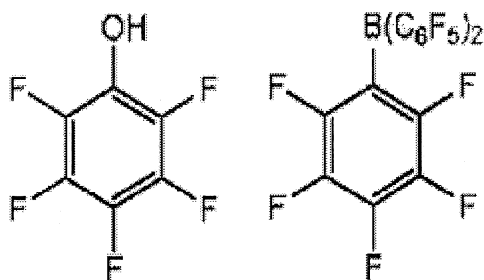
(B) tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminoxan rắn trong chất mang pha rắn nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,05:1.

7. Chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc cả hai điều kiện (A) và (B) sau được áp dụng:

(A) hợp chất có công thức (I) hoặc (II) được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức sau:



(B) hợp chất có công thức (I) hoặc (II) được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức sau:



8. Phương pháp điều chế chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên bao gồm các bước:

- cho polymethylaluminoxan rắn vào dung môi thứ nhất;
 - cho polymethylaluminoxan rắn thu được ở bước a) tiếp xúc với một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên; và
 - tách sản phẩm thu được ở bước b);
- trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất có công thức (I) hoặc (II) và polymethylaluminoxan rắn được sử dụng ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,0001:1 đến 0,3:1.

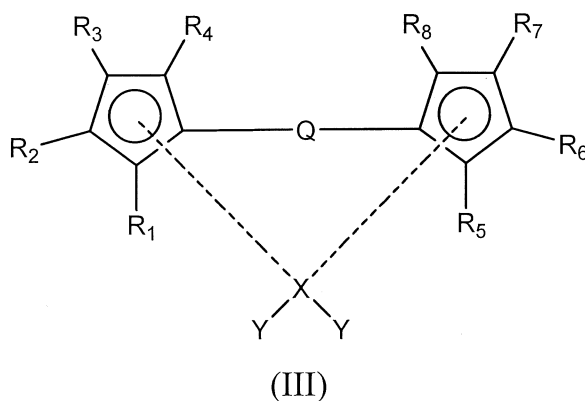
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó bất kỳ một hoặc nhiều trong số các điều kiện từ (A) đến (G) sau được áp dụng:

- (A) một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II) được sử dụng ở bước b) được cho vào dung môi thứ hai;
- (B) bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 18-150°C;
- (C) bước b) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 18-50°C;
- (D) dung môi thứ nhất được chọn từ toluen, benzen và hexan;
- (E) dung môi thứ nhất là toluen;
- (F) dung môi thứ hai được chọn từ toluen, benzen và hexan;
- (G) dung môi thứ hai là toluen.

10. Phương pháp theo điểm 8 hoặc 9, trong đó bước b) còn bao gồm việc xử lý bằng siêu âm hỗn hợp chứa polymethylaluminoxan rắn và một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I) hoặc (II).

11. Hỗn hợp xúc tác gồm:

- a) hợp chất có công thức (III) như được thể hiện dưới đây; và
- b) chất mang pha rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7



trong đó

mỗi gốc R_1 và R_2 độc lập là hydro hoặc (1-2C)alkyl;

mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng

cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

mỗi gốc R₅ và R₆ độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R₃ và R₄ được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

mỗi gốc R₇ và R₈ độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R₃ và R₄ được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, aryl, heteroaryl, vòng cacbon và dị vòng, trong đó mỗi nhóm aryl, heteroaryl, vòng cacbon và nhóm dị vòng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl, (1-6C)alkoxy, halo, amino, nitro, xyano, (1-6C)alkylamino, [(1-6C)alkyl]₂amino và -S(O)₂(1-6C)alkyl;

Q không có mặt, hoặc là nhóm liên kết cầu được chọn từ -CH₂- hoặc -CH₂CH₂-, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và aryl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu -Si(R₉)(R₁₀)-,

trong đó R₉ và R₁₀ độc lập là (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl hoặc aryl;

X là zircon hoặc hafni; và

mỗi nhóm Y độc lập được chọn từ halo, hydro, (1-6C)alkyl, (1-6C)alkoxy, aryl hoặc aryloxy, mà tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-6C)alkyl và halo.

12. Hỗn hợp xúc tác theo điểm 11, trong đó bất kỳ một hoặc nhiều trong số các điều kiện từ (A) đến (K) sau được áp dụng:

(A) mỗi gốc R_1 và R_2 là hydro;

(B) mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy;

(C) mỗi gốc R_3 và R_4 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_3 và R_4 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl;

(D) mỗi gốc R_5 và R_6 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_5 và R_6 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy;

(E) mỗi gốc R_5 và R_6 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_5 và R_6 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl.

(F) mỗi gốc R_7 và R_8 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_7 và R_8 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ (1-6C)alkyl, (2-6C)alkenyl, (2-6C)alkynyl và (1-6C)alkoxy;

(G) mỗi gốc R_7 và R_8 độc lập là hydro hoặc (1-4C)alkyl, hoặc R_7 và R_8 được liên kết sao cho, khi cùng với các nguyên tử mà chúng gắn vào, chúng tạo thành vòng thơm ngưng tụ có 6 cạnh tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử được chọn từ metyl, etyl và tert-butyl;

(H) Q không có mặt, hoặc là nhóm liên kết cầu được chọn từ $-\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, hoặc có thể tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ (1-4C)alkyl và phenyl, hoặc Q là nhóm liên kết cầu $-\text{Si}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})-$, trong đó R_9 và R_{10} độc lập là (1-4C)alkyl hoặc aryl;

(I) X là zircon;

(J) mỗi nhóm Y độc lập được chọn từ halo;

(K) khi Q là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, thì R_d được chọn từ hydro, hydroxyl, (1-4C)alkyl, (2-4C)alkenyl, (2-4C)alkynyl và halo.

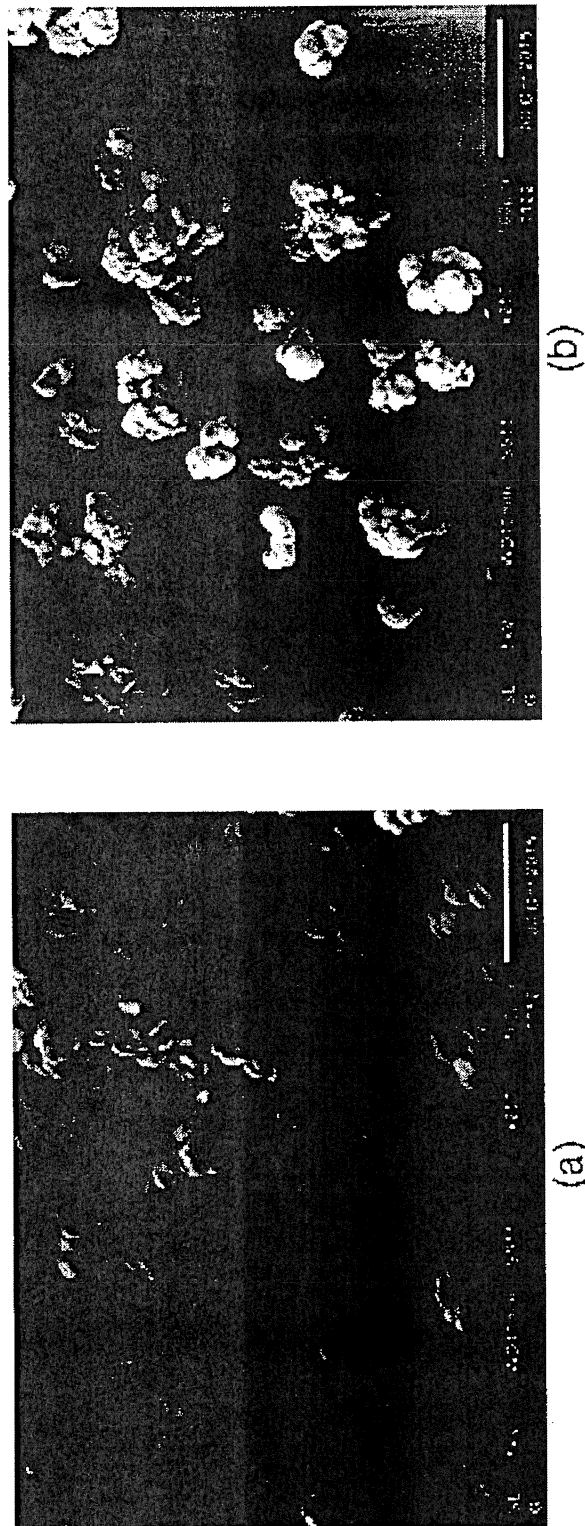


FIG. 1

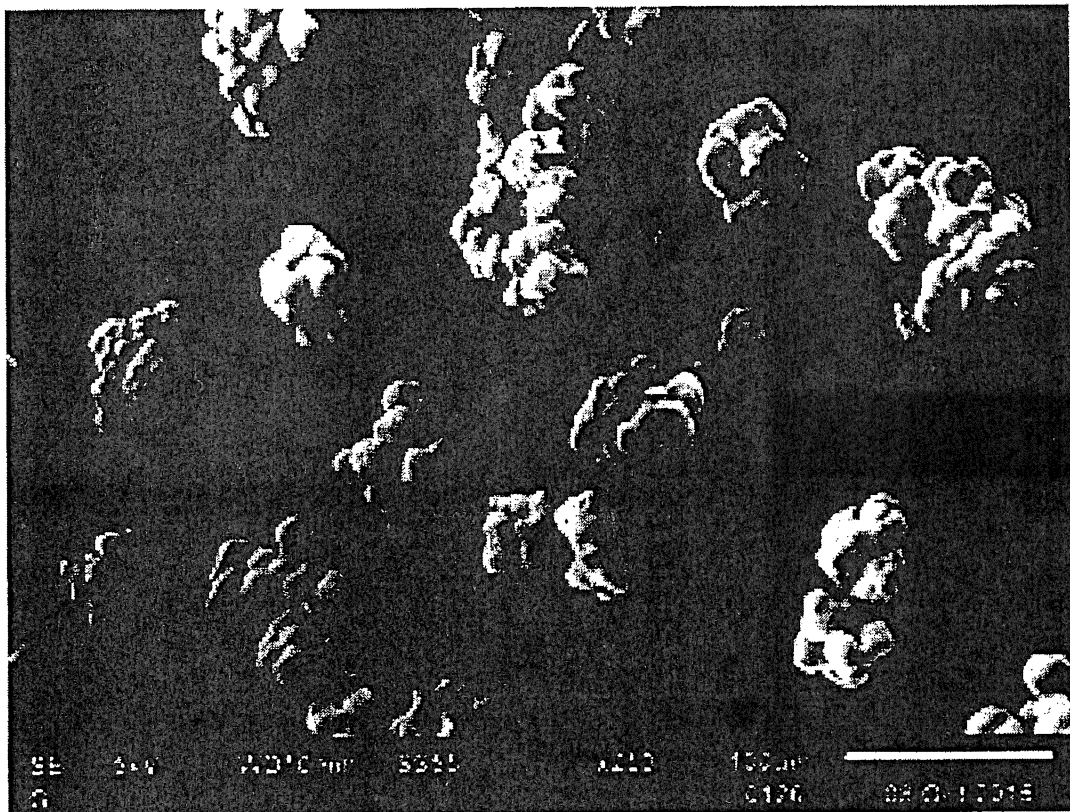
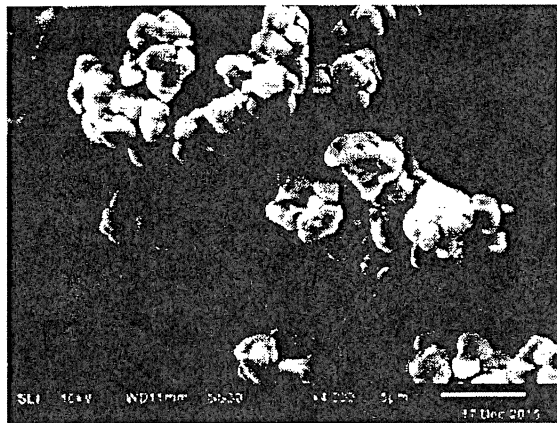
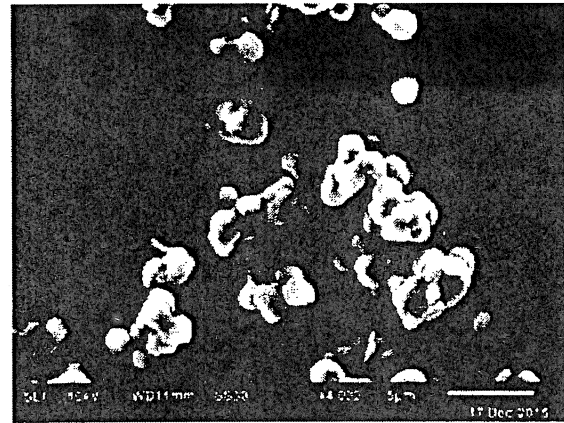


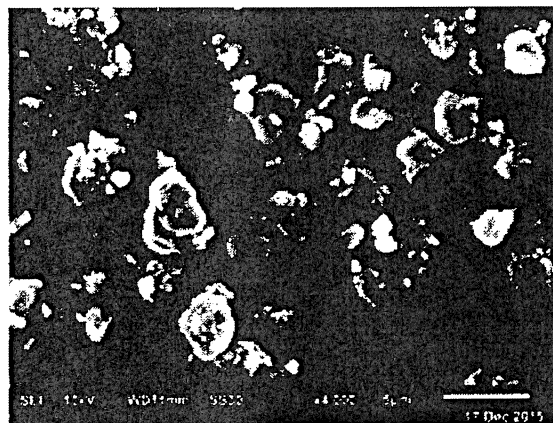
FIG. 2



(a)



(b)



(c)

FIG. 3

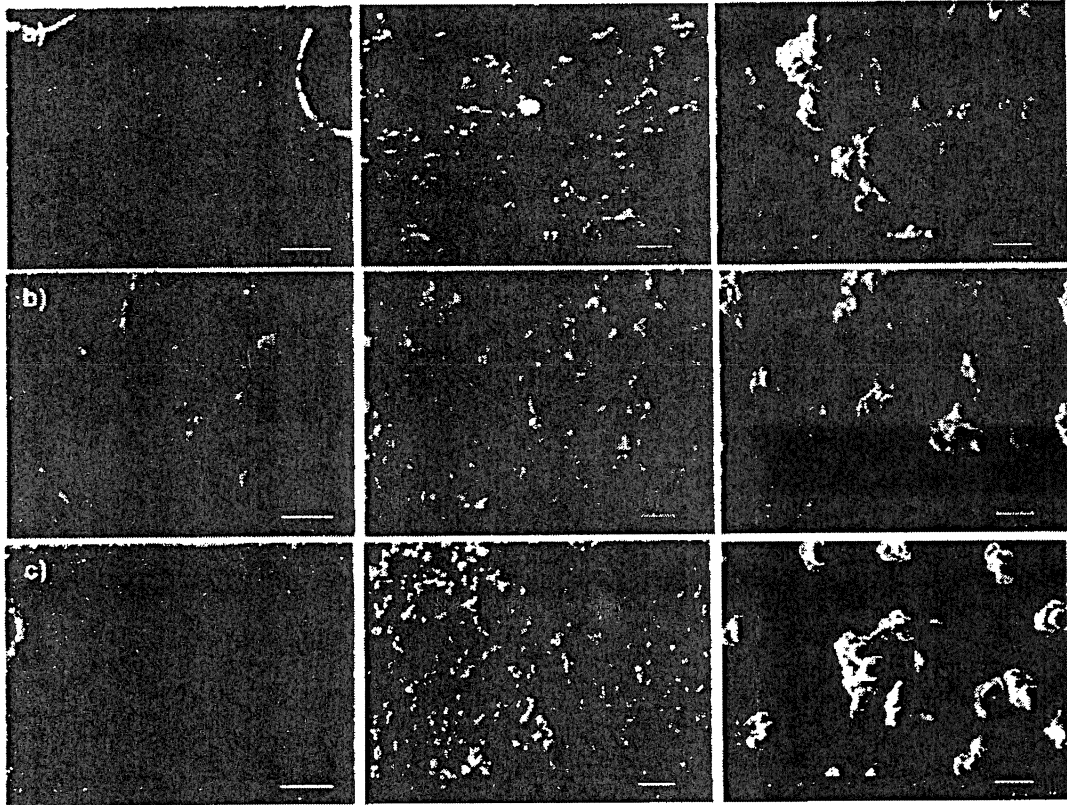


FIG. 4

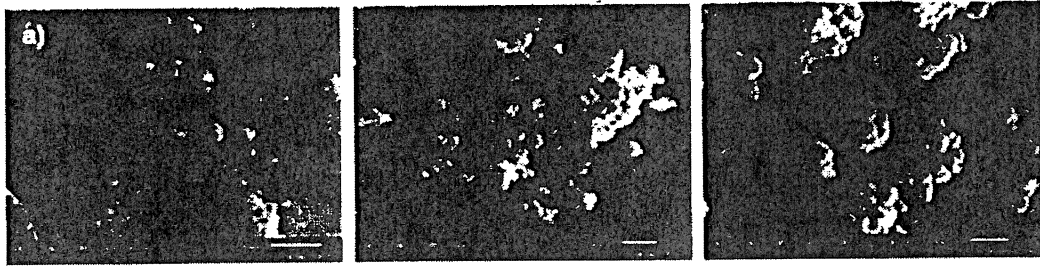
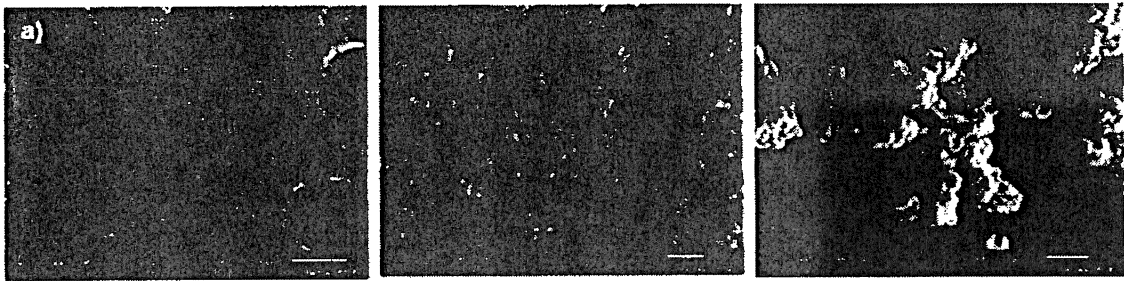


FIG. 5

**FIG. 6**

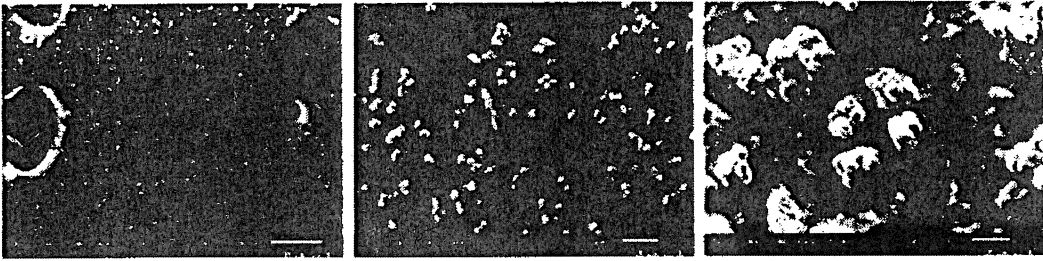


FIG. 7



FIG. 8

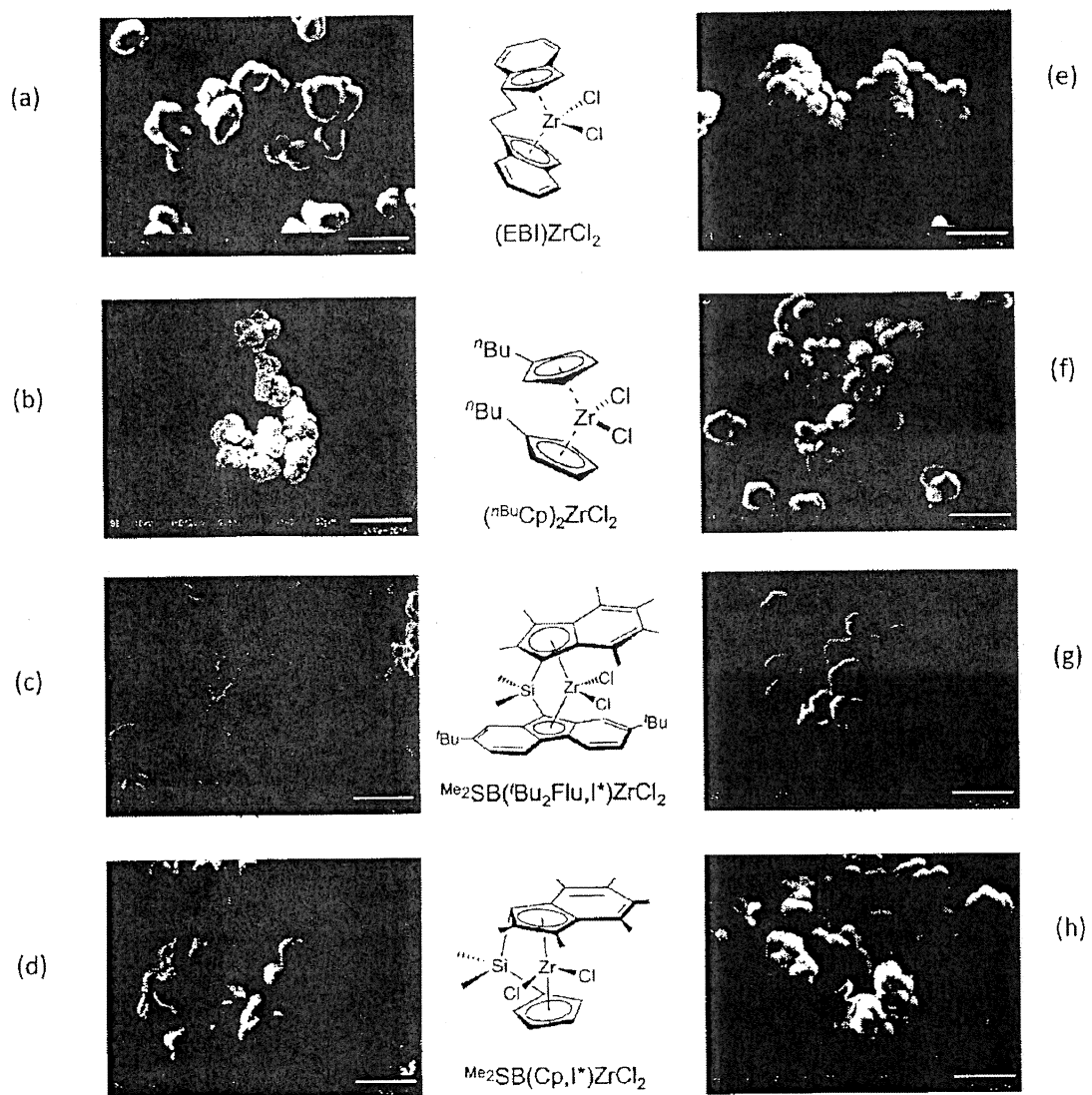


FIG. 9

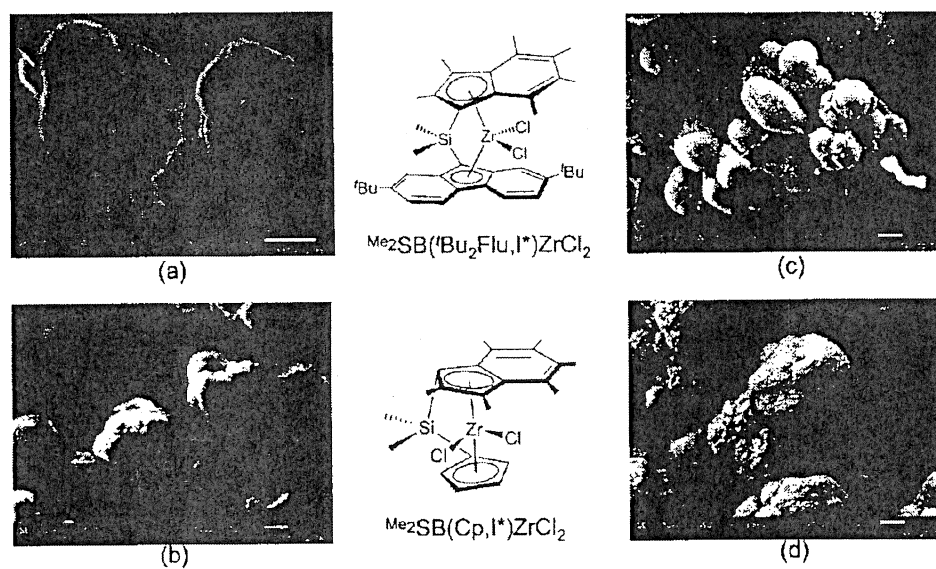


FIG. 10

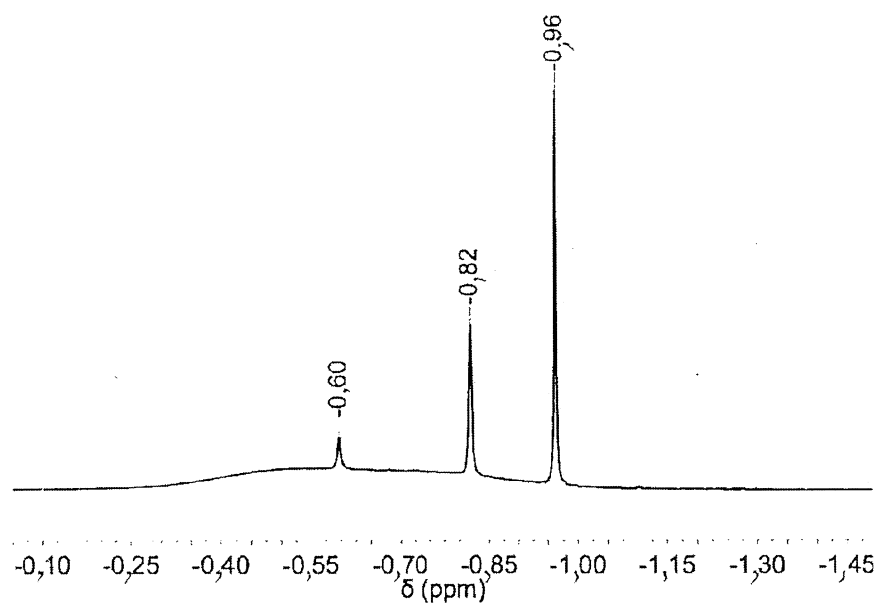


FIG. 11

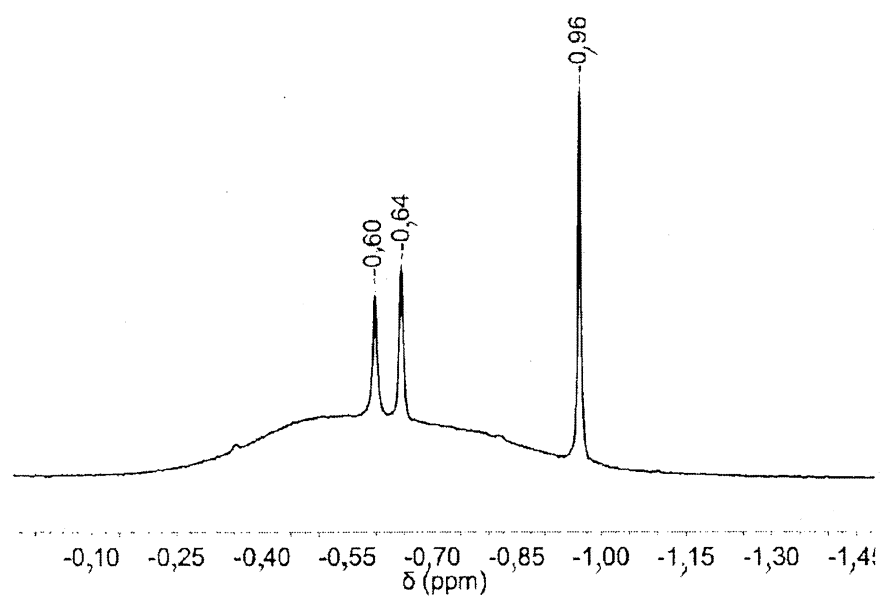


FIG. 12

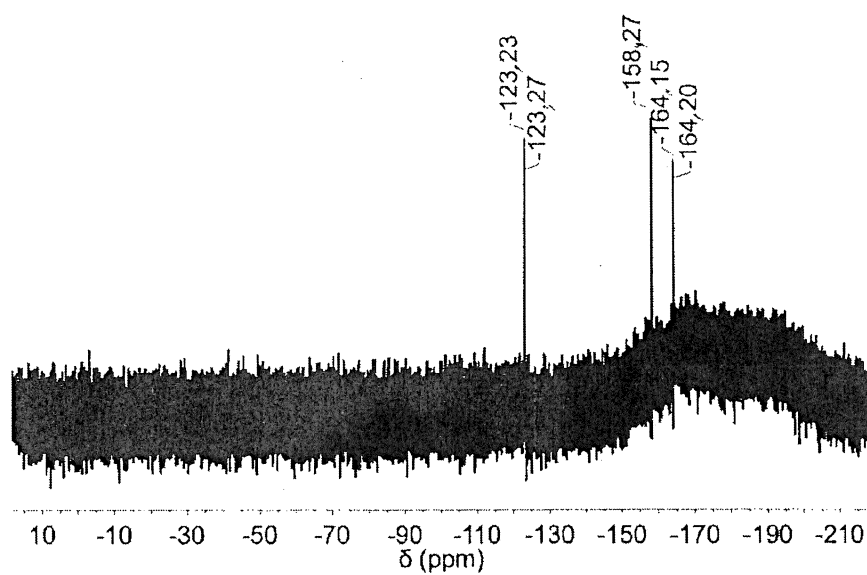


FIG. 13

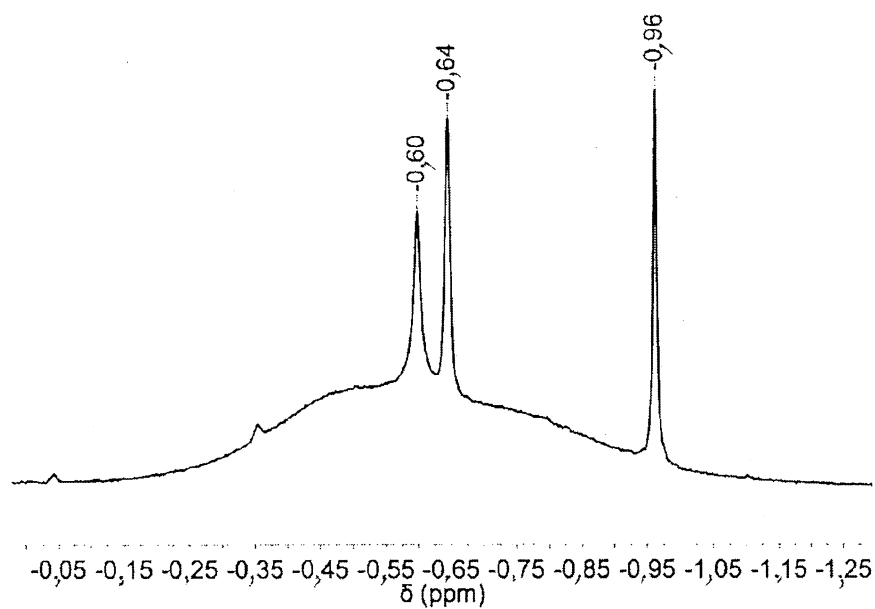


FIG. 14

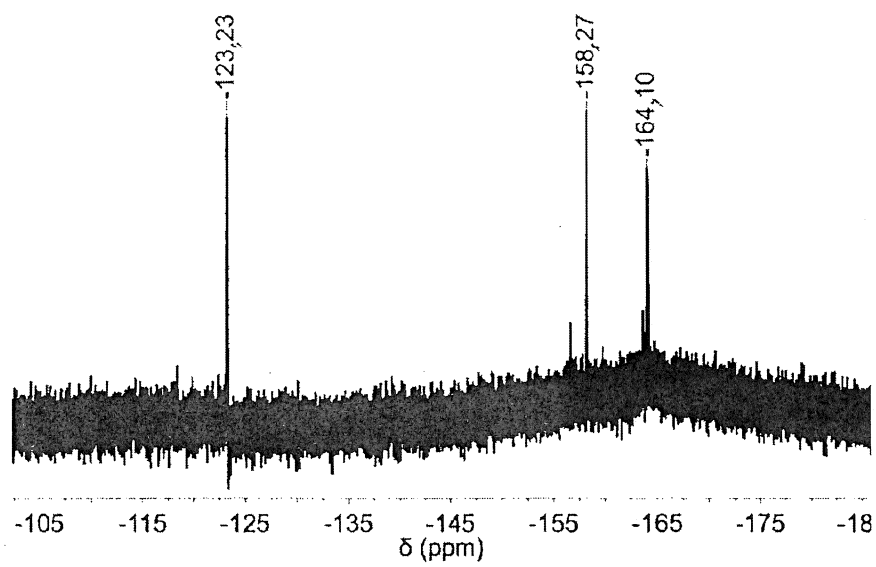


FIG. 15

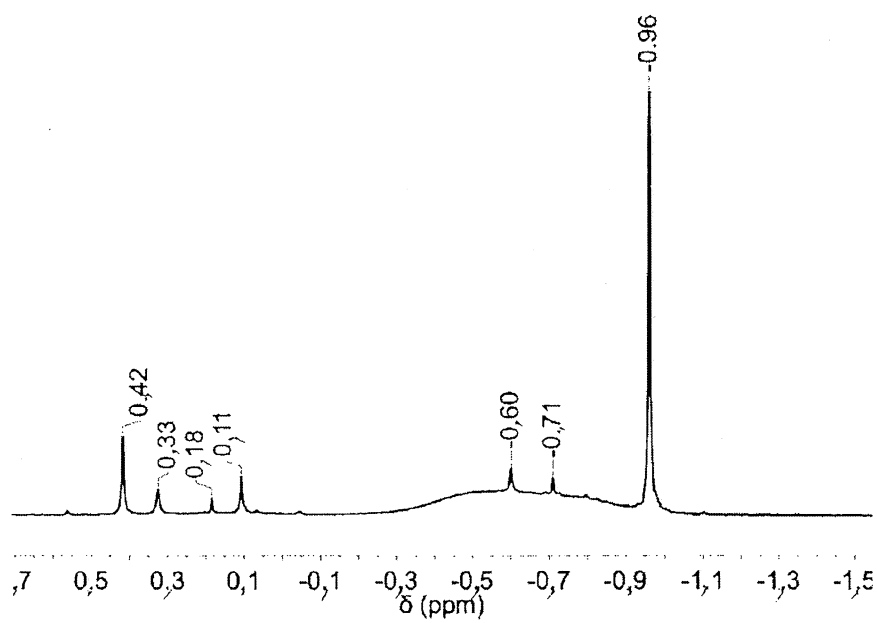


FIG. 16

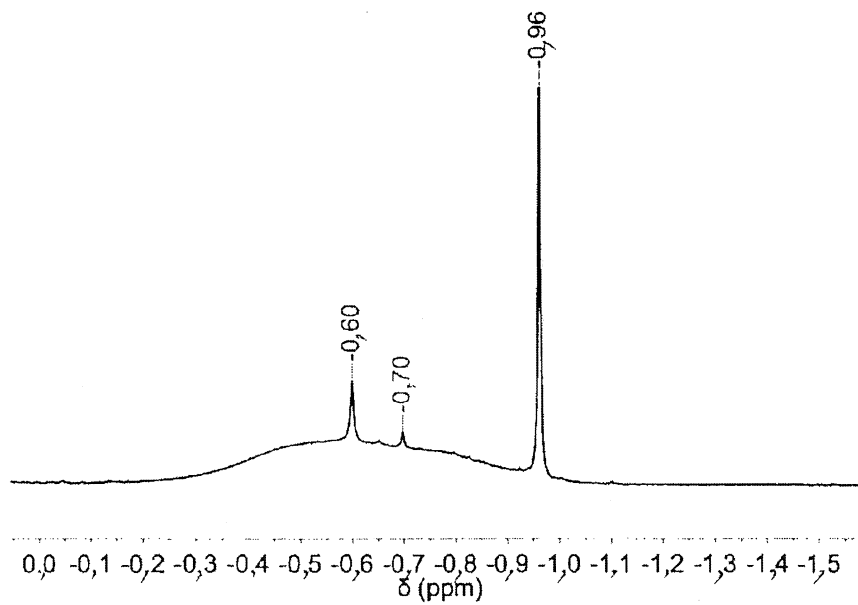


FIG. 17

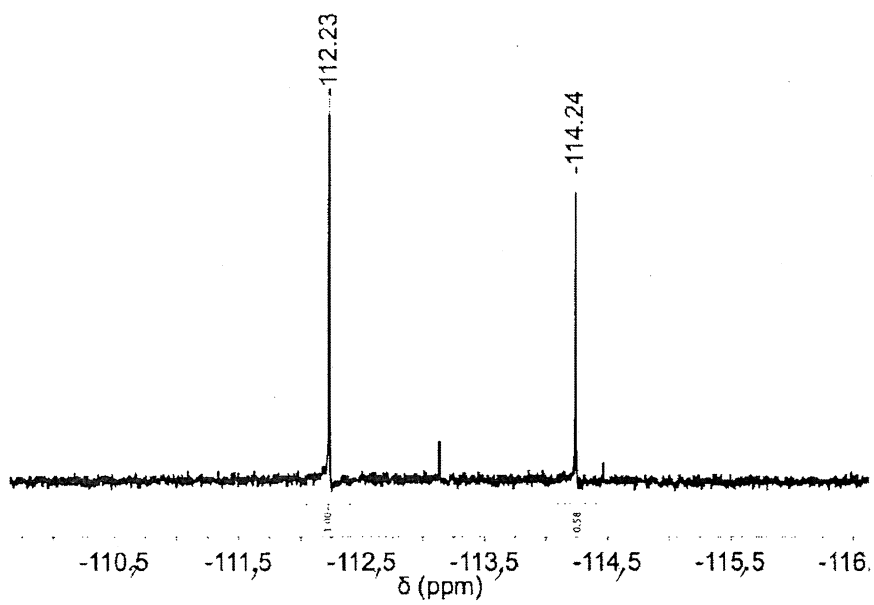


FIG. 18

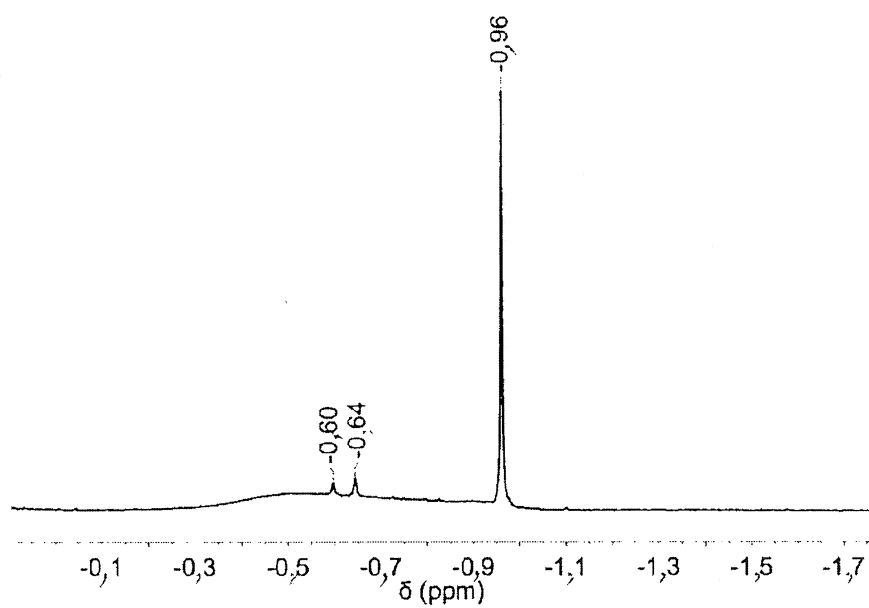


FIG. 19

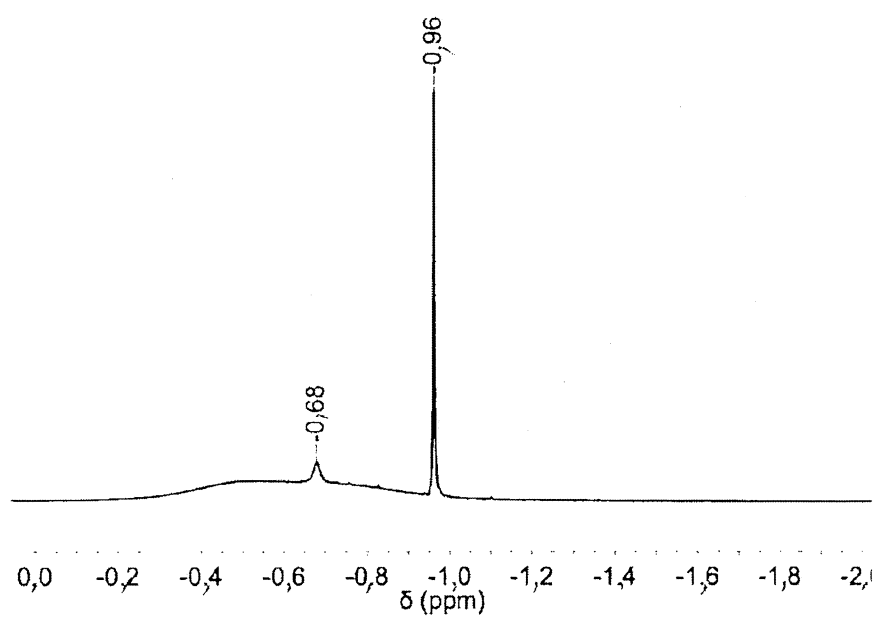


FIG. 20

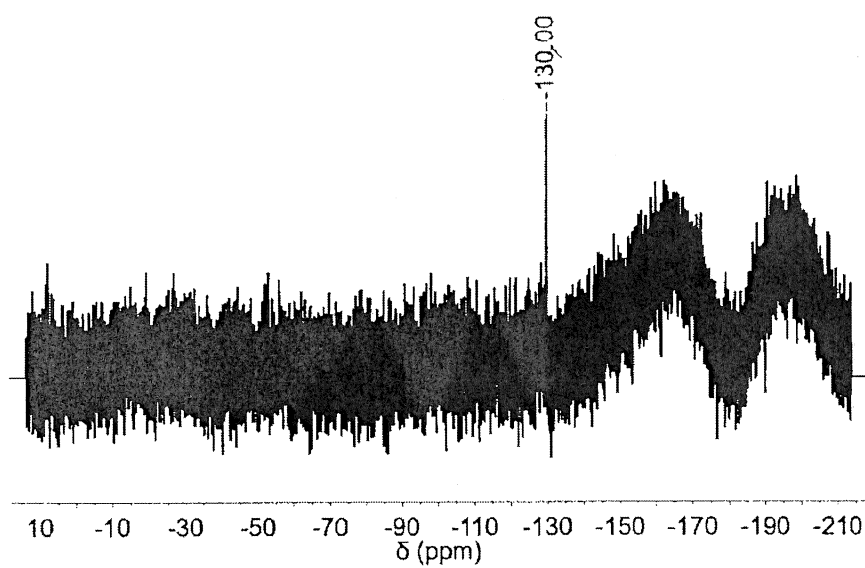


FIG. 21

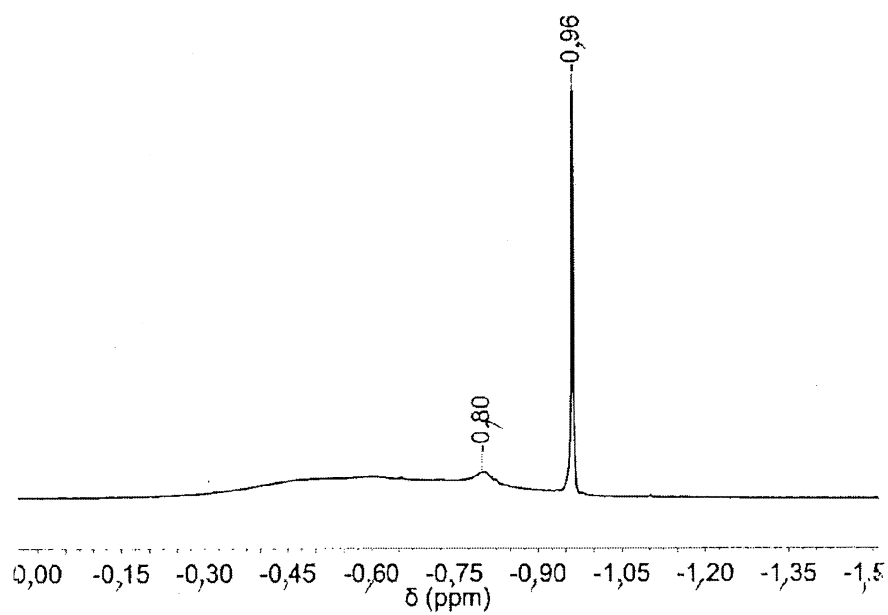


FIG. 22

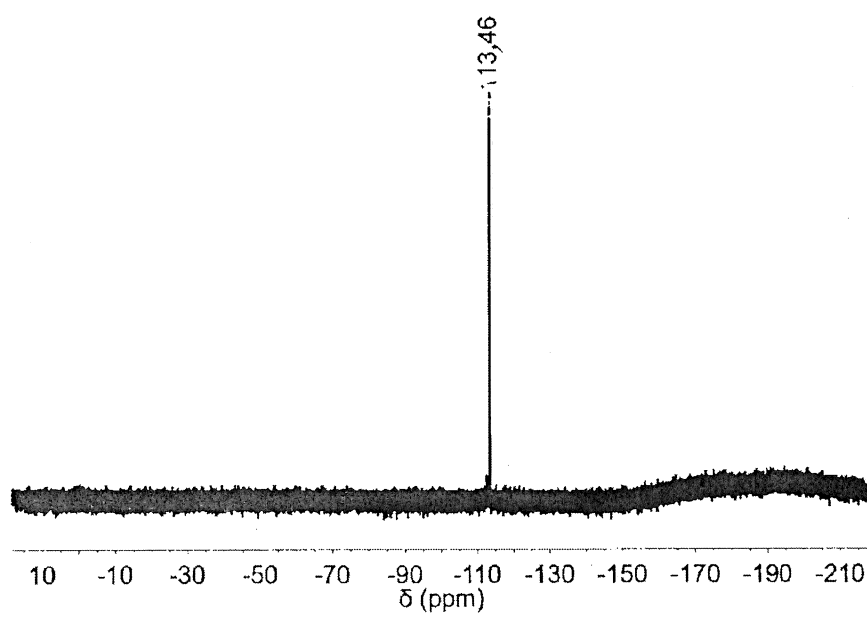


FIG. 23

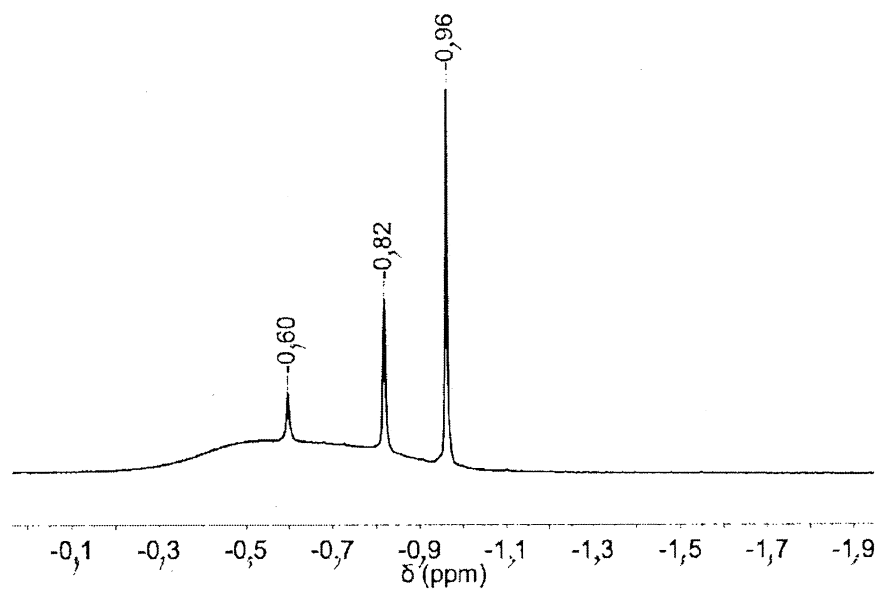


FIG. 24

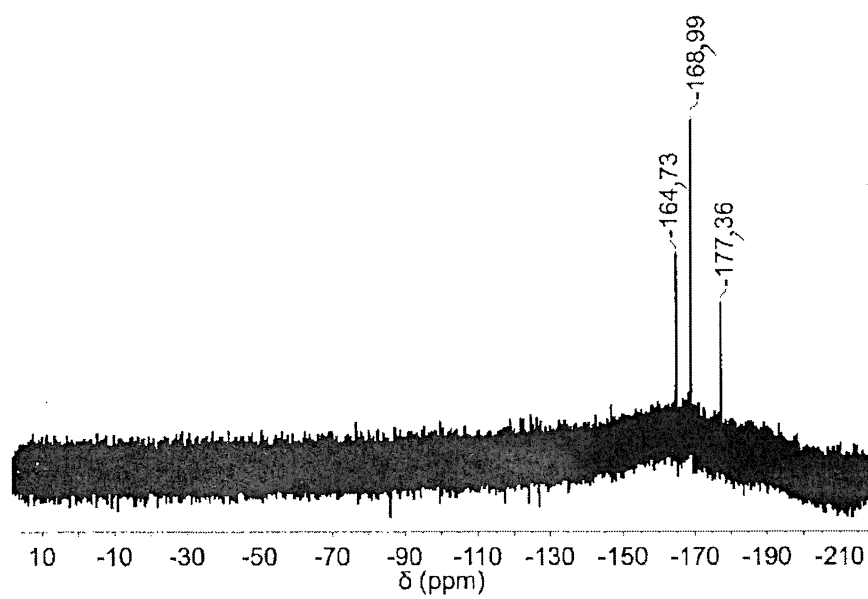


FIG. 25

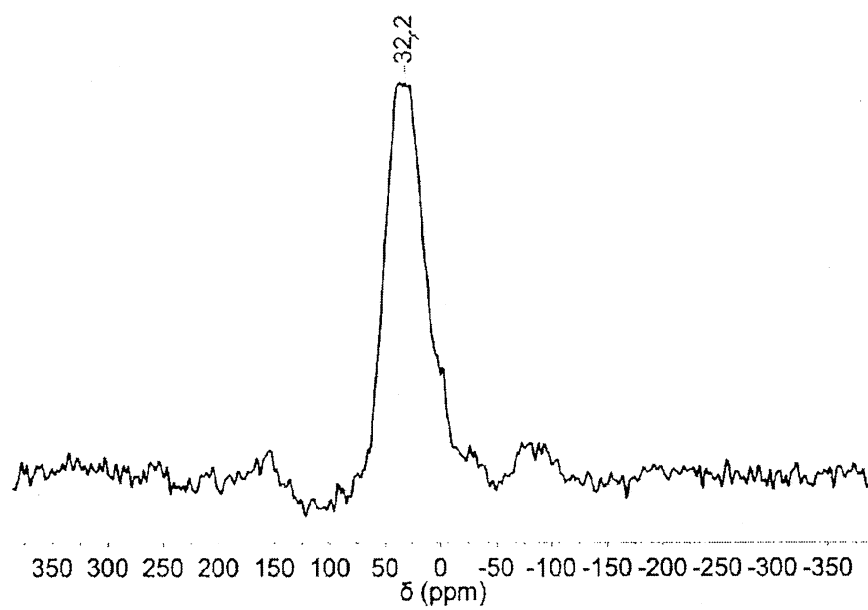


FIG. 26

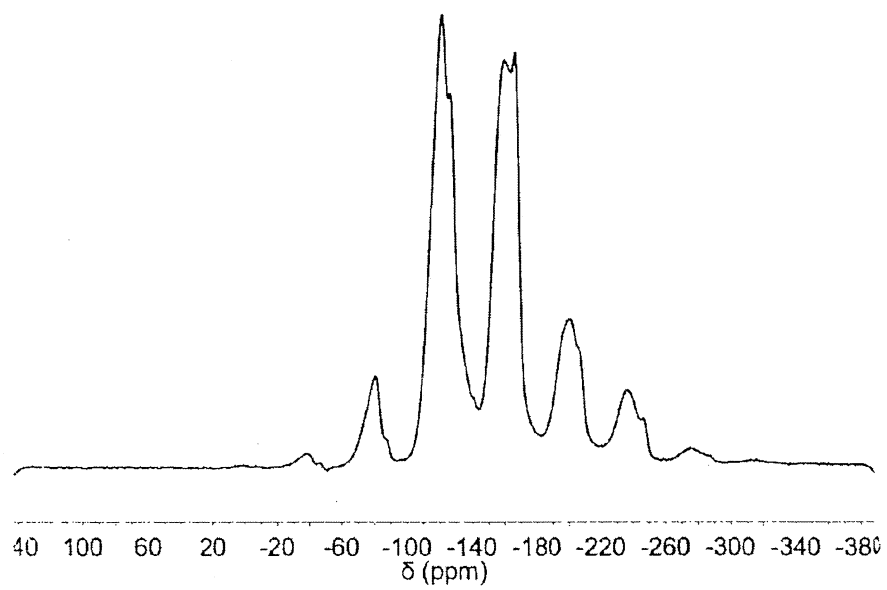


FIG. 27

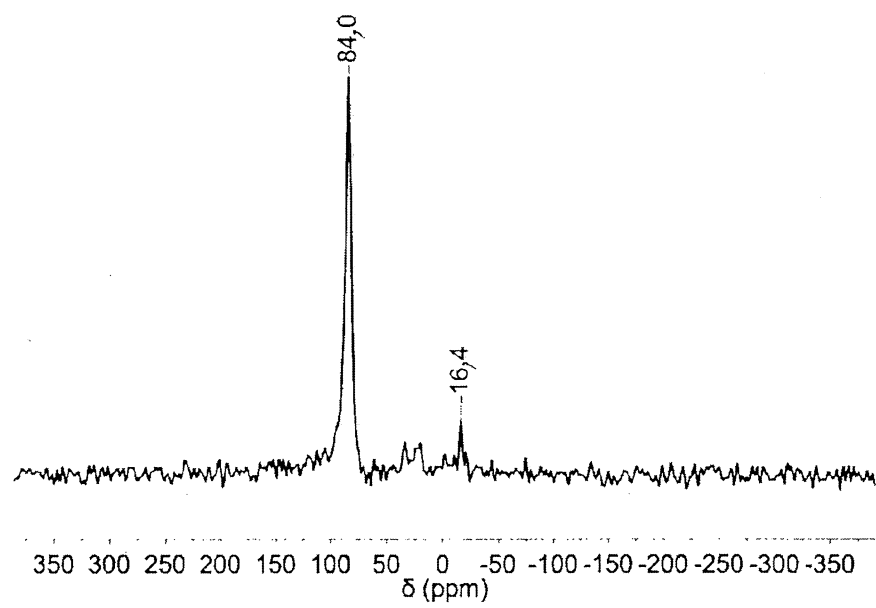


FIG. 28

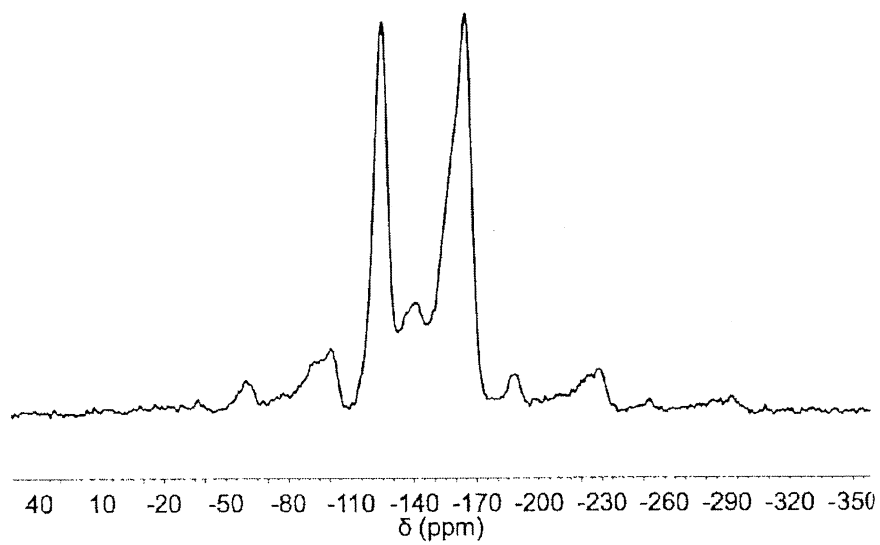


FIG. 29

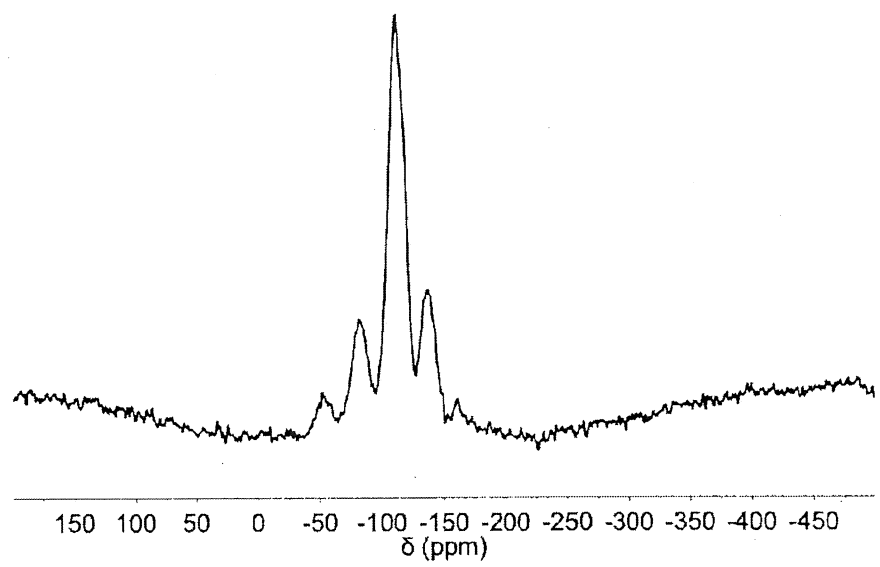


FIG. 30

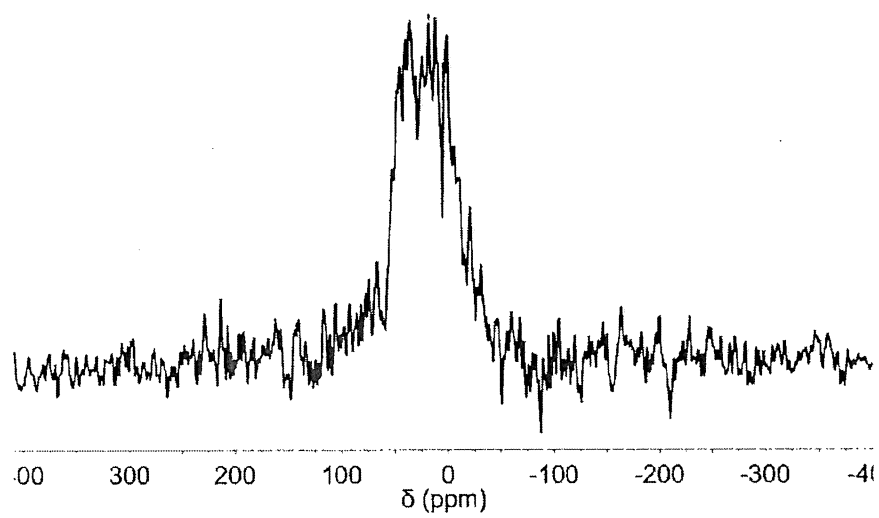


FIG. 31

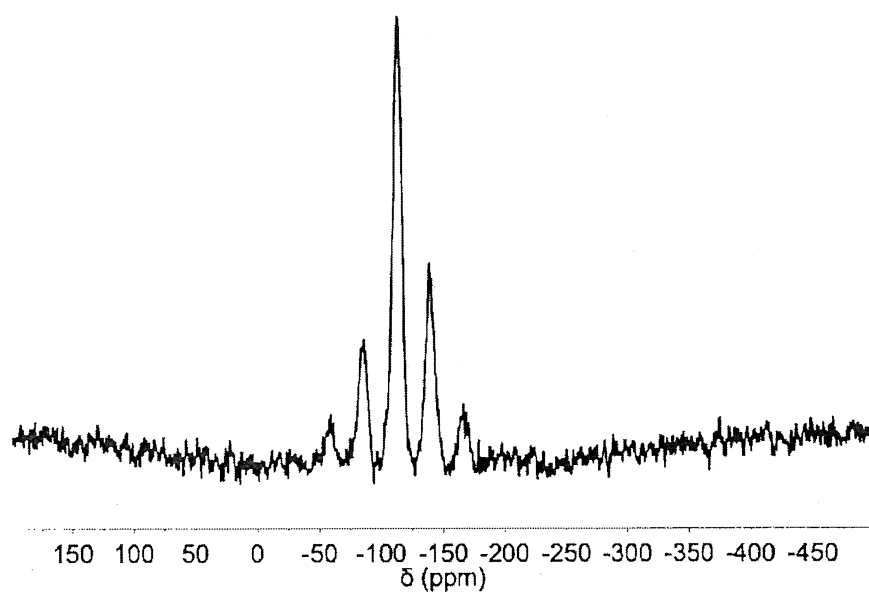


FIG. 32

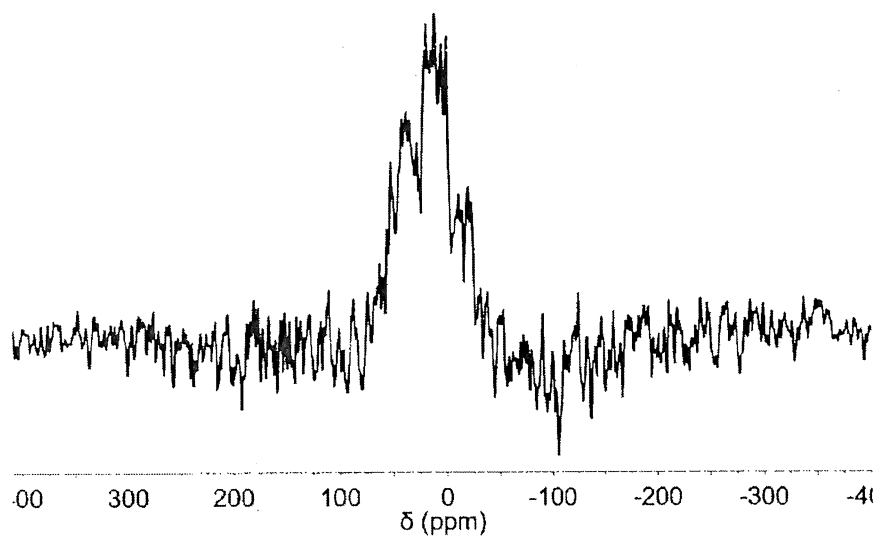


FIG. 33

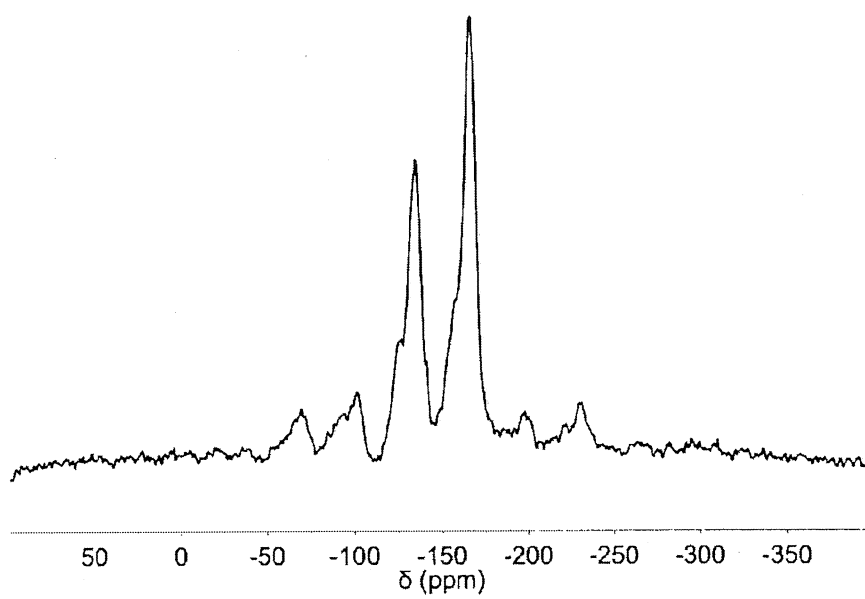


FIG. 34

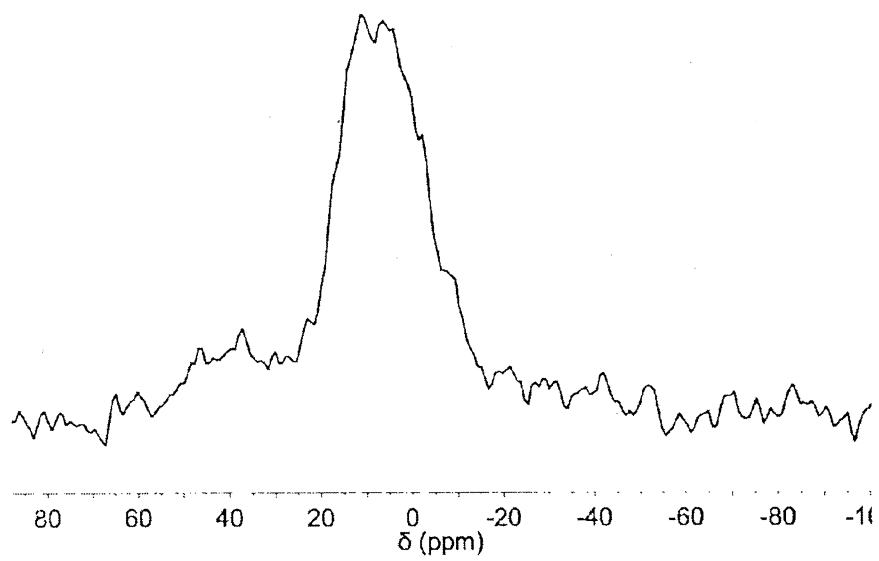


FIG. 35

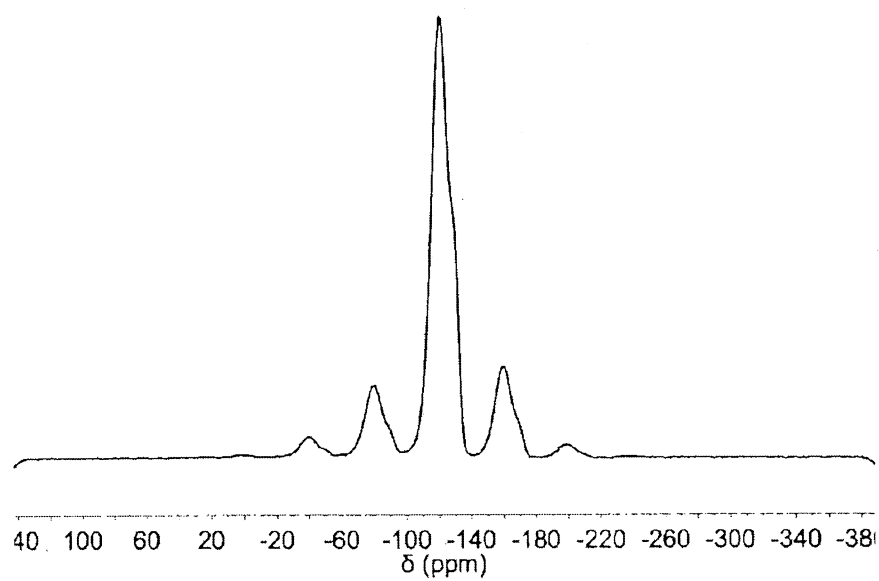


FIG. 36

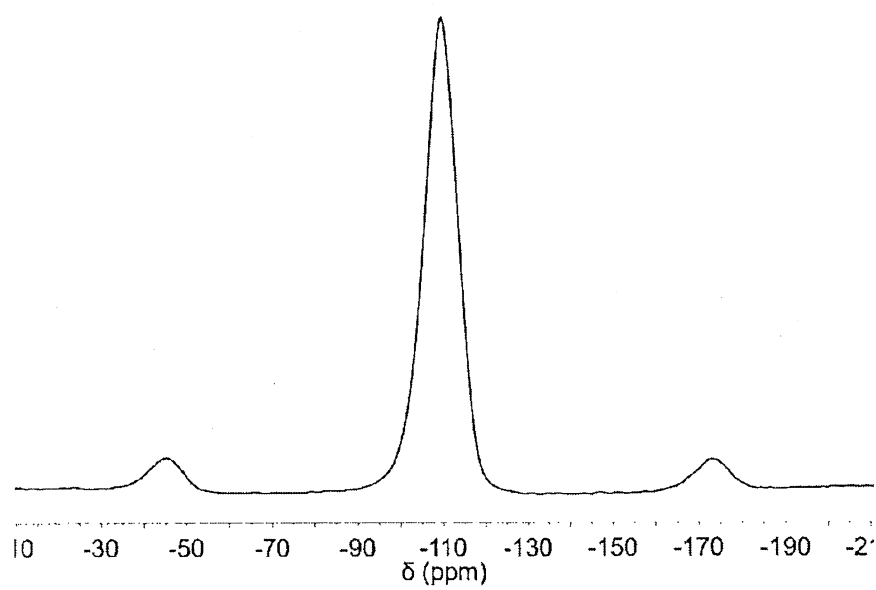


FIG. 37

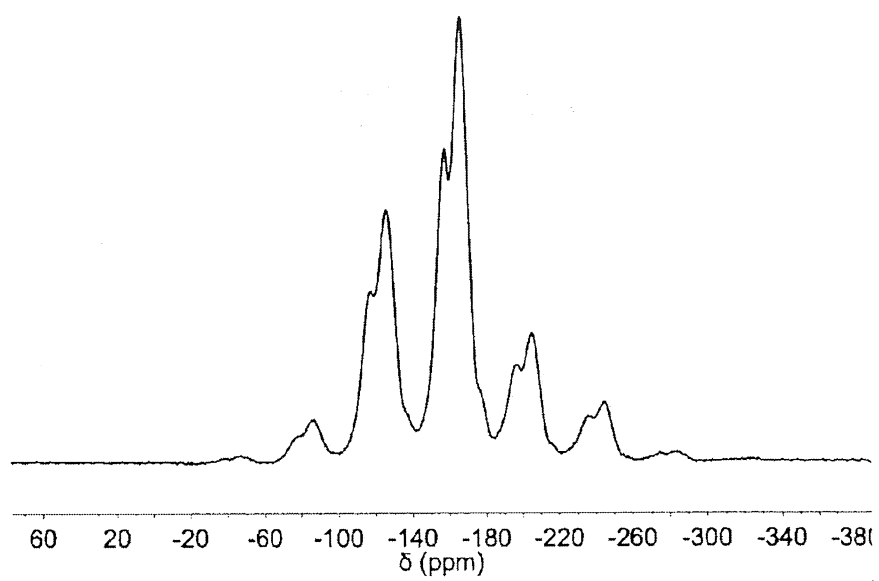


FIG. 38

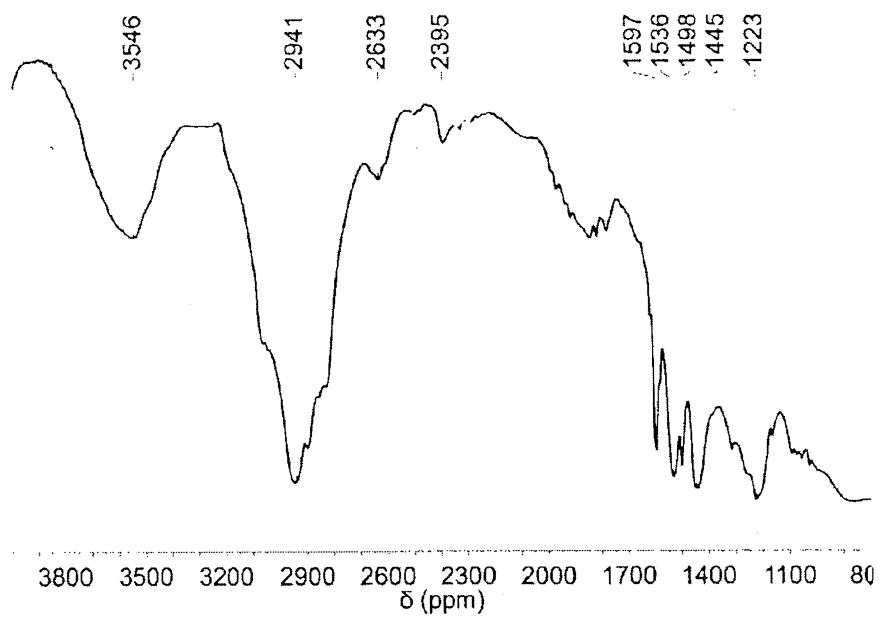


FIG. 39

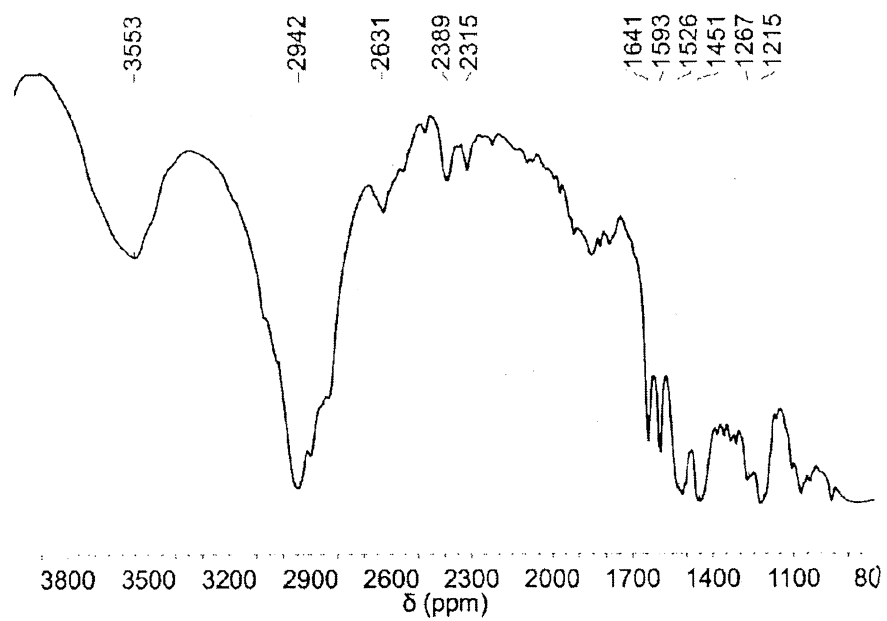


FIG. 40

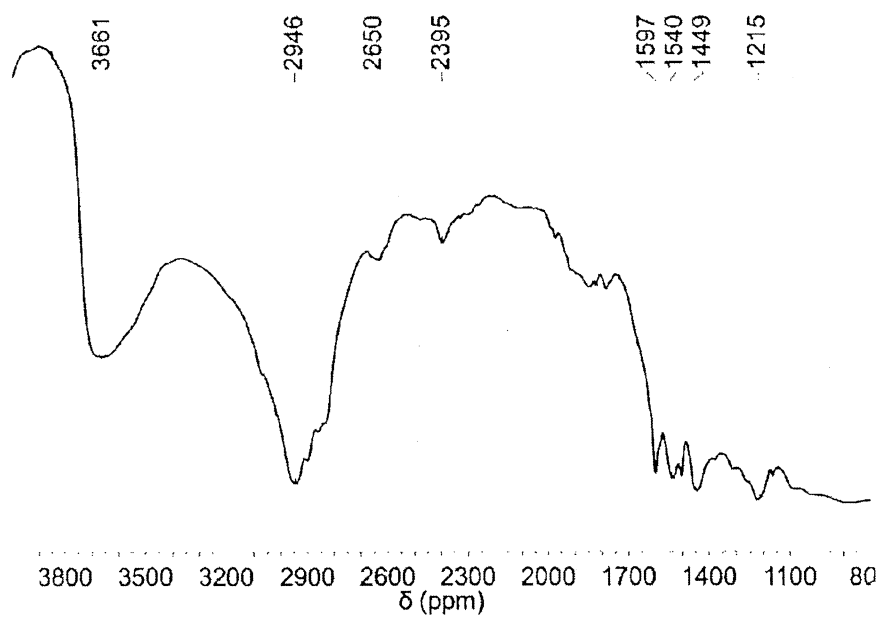


FIG. 41

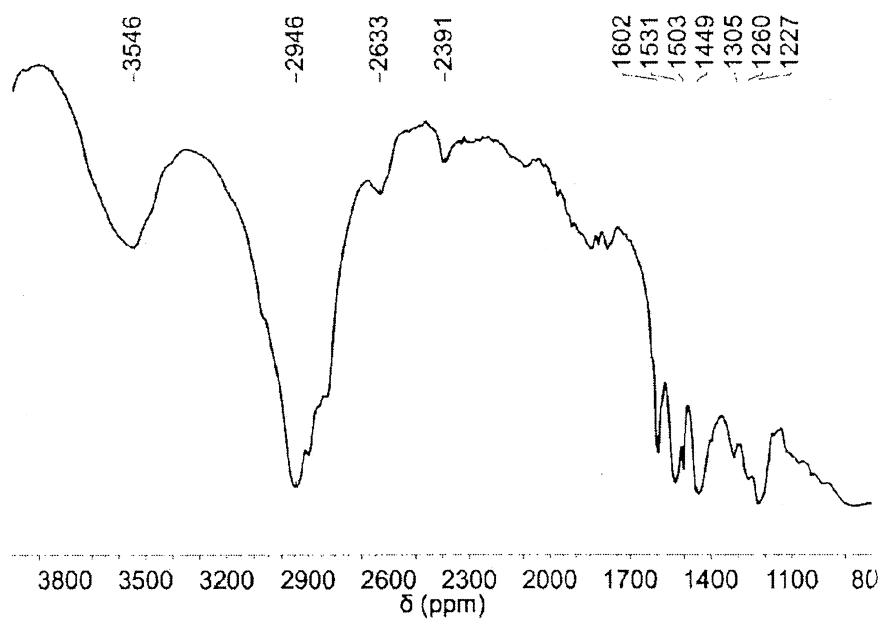


FIG. 42

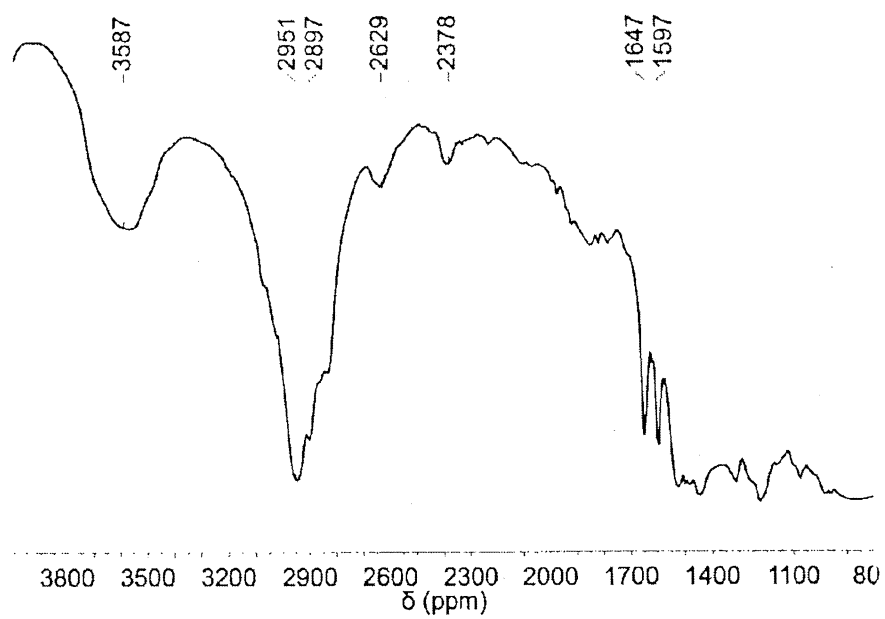


FIG. 43

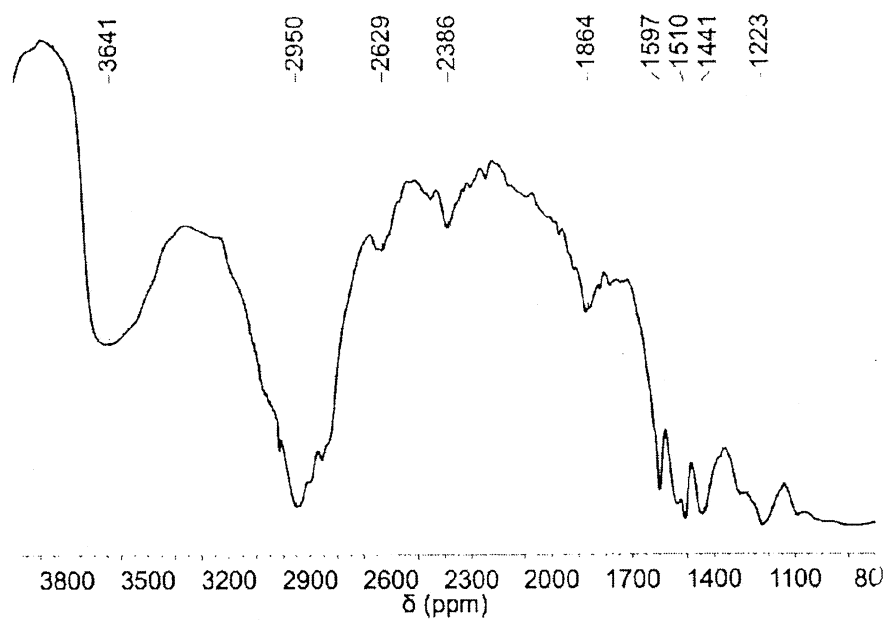


FIG. 44

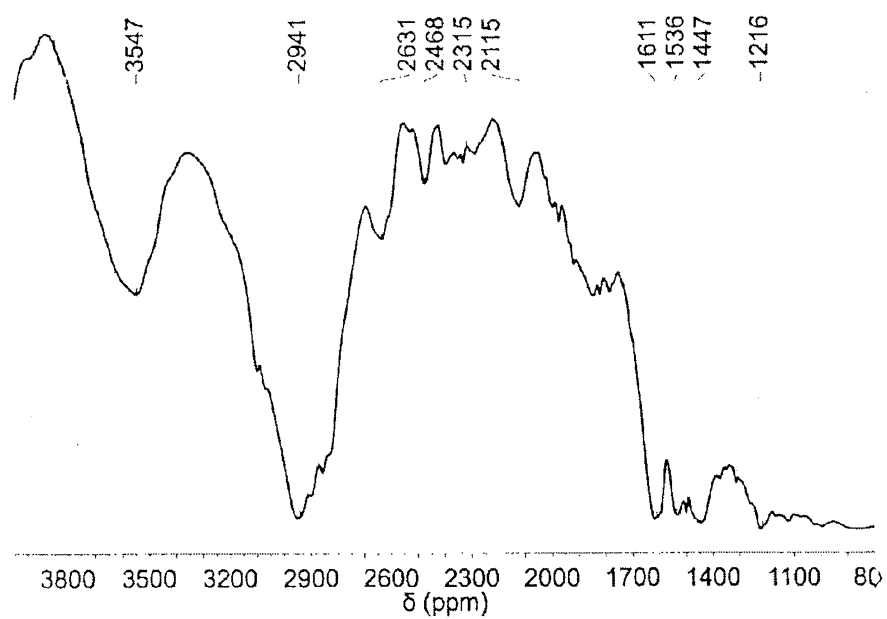


FIG. 45

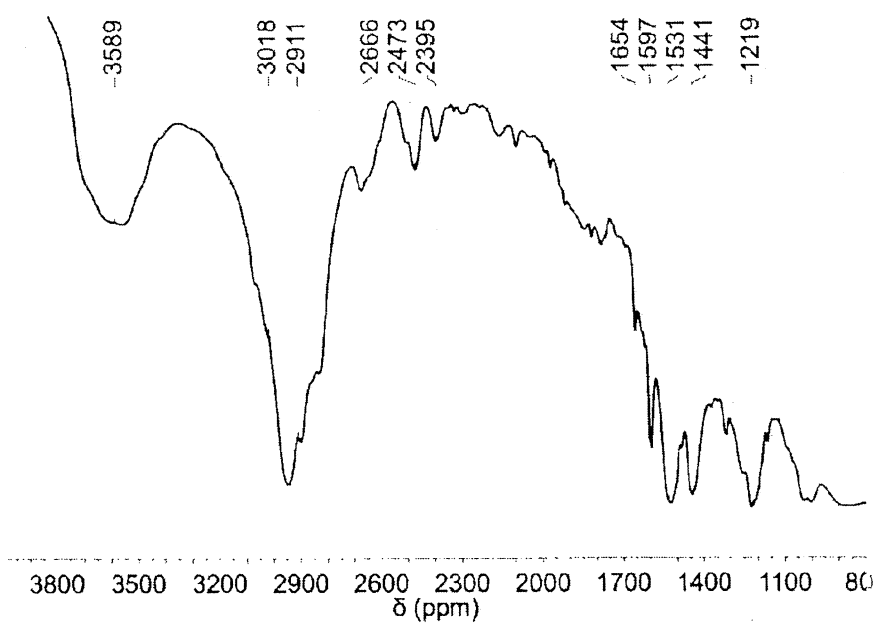


FIG. 46